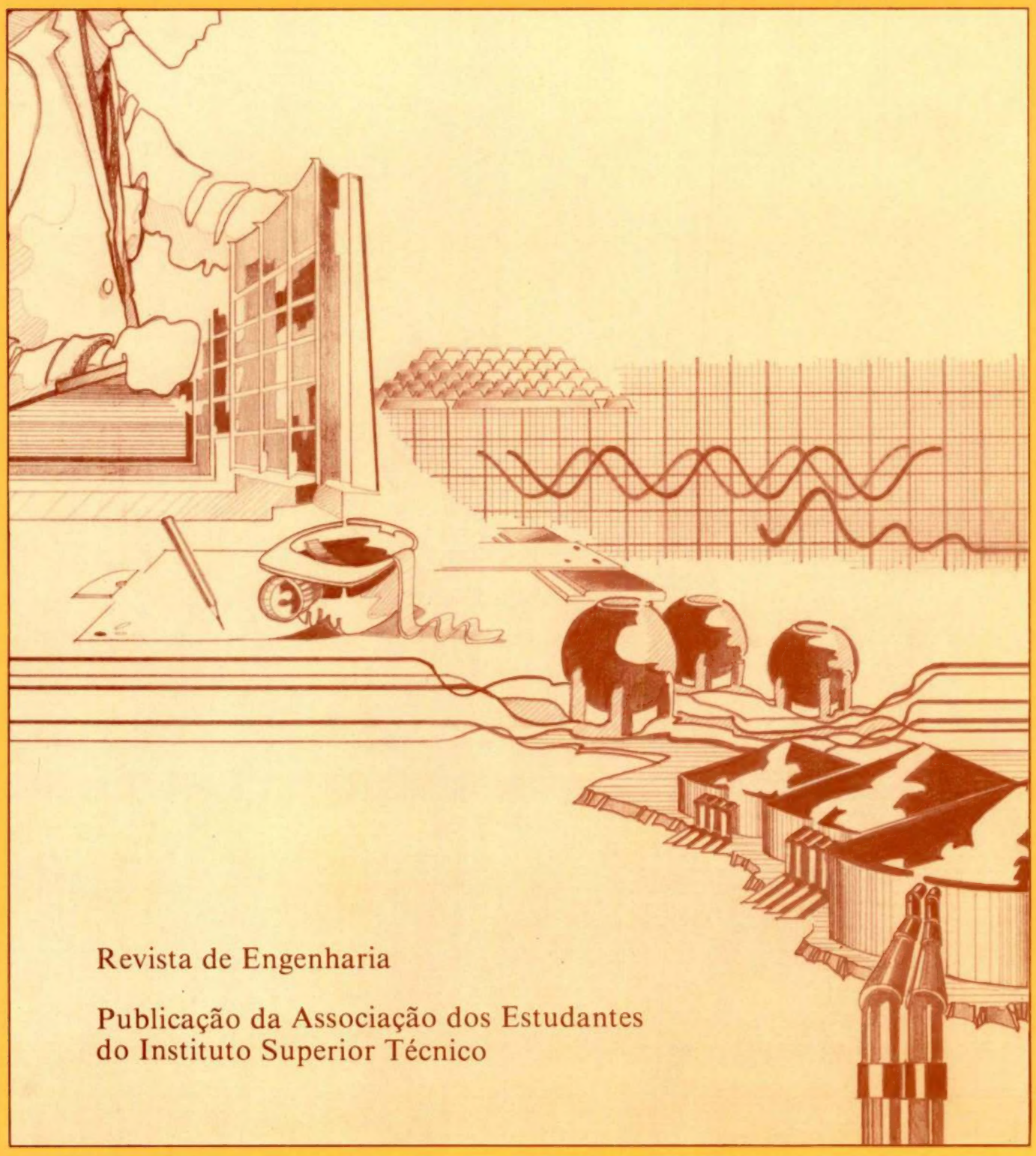
N.º 1 • 87 - JUNHO 1987 - Esc. 150$00

técnica



Revista de Engenharia

Publicação da Associação dos Estudantes
do Instituto Superior Técnico

técnica Revista de Engenharia
Publicação da Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico

PROPRIEDADE DA ASSOCIAÇÃO DOS ESTUDANTES DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO • **DIRECTOR:** M. DE ABREU FARO • **COORDENADOR EDITORIAL:** J. ANTUNES BARATA • **DIRECÇÃO E ADMINISTRAÇÃO:** AEIST - Av. Rovisco Pais, 1000 LISBOA - Tels.: 88 93 23/88 10 18 • **PUBLICIDADE** TÉCNICA - AEIST - Av. Rovisco Pais, 1000 LISBOA - Tels.: 88 10 18/89 75 15 • **COMPOSIÇÃO E IMPRESSÃO:** CABOGRÁFICA, LDA., Rua das Biscoiteiras, Lote 18 (traseiras) - 2795 LINDA-A-VELHA • PUBLICAÇÃO TRIMESTRAL - 5000 EXEMPLARES • ASSINATURAS (4 números): PORTUGAL 500$00 - ESTRANGEIRO 12 US$

técnica 1 · 87 JUNHO 1987

1 EDITORIAL:

ARTIGOS CONVIDADOS

2 ACETILENOS — REAGENTES VERSÁTEIS EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E DE SÍNTESE E NA INDÚSTRIA QUÍMICA
Armando J. L. Pombeiro

25 FUSÃO NUCLEAR CONTROLADA: A ENERGIA DO SÉCULO XXI
José Tito Mendonça

ARTIGOS

33 MULTIPROCESSOR COMPUTING: A SURVEY
José C. Delgado, José M. Tribolet

NOTAS CIENTIFICAS

43 SOBRE O MOVIMENTO RELATIVISTA DE UMA BARRA INDEFORMÁVEL
J. Cayolla

50 THE CONCEPT OF SYSTEM AND THE PHYSICAL SIGNIFICANCE OF THE QUANTITIES WORK AND HEAT
Rodrigo de Abreu

54 AC ANALYSIS OF THE CORROSION OF IRON IN AERATED SOFT WATER SOLUTIONS
Marília S. de Sá, C. A. C. Sequeira

ISSN 0040-1714

Editorial

Dos 75 anos do Instituto Superior Técnico, que são também os 75 anos da Associação de Estudantes, a TÉCNICA tem uma vida que já vai nos 62 anos. Isto significa que ganhou legitimidade para que lhe sejam criadas condições que proporcionem a sua continuidade no tempo.

Esses condicionalismos são de duas ordens, de ordem material e da colaboração científica com que a TÉCNICA pode contar.
Relativamente ao primeiro aspecto a TÉCNICA agradece a boa vontade e ajuda que tem recebido do Conselho Directivo do IST e acredita que a viabilização para o futuro encontrará necessária e indispensável compreensão por parte do Instituto.

No que respeita à colaboração científica repete-se quanto se tem dito:
Os **artigos** tem merecido a melhor receptividade e nessa matéria temos tido sempre excelente e abundante material.
As **notas científicas** é rubrica que continua a manter-se quase deserta.
Porquê?
Talvez ajude a resolver o problema meditar no facto, que é um facto, de autores que publicam na TÉCNICA terem recebido do estrangeiro pedidos dos artigos que em "abstract" foram assinalados em sítio próprio e, como se verifica, com uma difusão internacional significativa.

ACETILENOS — REAGENTES VERSÁTEIS EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO E DE SÍNTESE E NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Armando J. L. Pombeiro
Centro de Química Estrutural, Complexo I, IST

1. FONTES DA INDÚSTRIA QUÍMICA ORGÂNICA. O PAPEL DOS ACETILENOS*. SITUAÇÃO ACTUAL E PERSPECTIVAS FUTURAS

1.1 Matérias-primas básicas

Nos EUA, desde há mais de meio século, e, na maioria dos outros países industrializados, após a Segunda Guerra Mundial, o petróleo e o gás natural têm-se constituído como as principais matérias-primas *básicas* para a produção de intermediários fundamentais (matérias-primas *secundárias*, tais como etileno, propileno, benzeno, tolueno, etc.) em síntese química industrial de produtos orgânicos que, actualmente, na sua maioria (superior a 90%) são produzidos a partir daquelas fontes. Porém, em casos específicos recorre-se ainda ao carvão, aos carbo-hidratos constituintes de plantas (biomassa) e às gorduras ou óleos animais e vegetais[1-3].

Anteriormente, aquela indústria baseava-se, sobretudo, no uso do carvão, embora alguns produtos fossem obtidos de fontes vegetais ou animais.

Porém, com o aumento da procura de gasolina, para transporte terrestre e aéreo, criaram-se na Europa (e à semelhança do que já ocorrera nos EUA) novas refinarias de petróleo e desenvolveram-se processos de conversão em gasolina de fracções menos importantes, obtendo-se então alcenos (etileno, propileno, etc.) como produtos secundários a um preço inferior ao dos processos alternativos então em uso, designadamente a preparação de etileno por des-hidratação de etanol obtido por fermentação de carbo-hidratos. O acetileno, obtido a partir da carbite, constituia também uma matéria-prima importante na produção de alifáticos que passou então, porém, a não poder competir economicamente com a via do petróleo[1].

A aplicação crescente do petróleo como fonte de produtos químicos deveu-se, sobretudo, a factores económicos (decorrentes, por exemplo, da estabilidade do custo do petróleo durante as décadas de 50 e 60 e das vantagens de uma produção de larga escala) associados ao desenvolvimento dos processos envolvidos[1]. Porém, na década de 70, o custo de produção aumentou rapidamente devido à política da OPEC (Organização dos Países Exportadores de Petróleo — Organization of the Petroleum Exporting Countries) que, em 1973, levou a que o preço do petróleo bruto quadriplicasse, do que resultou um forte efeito na economia mundial, com tendência à inversão do poder de compra dos países importadores a favor dos países árabes produtores. O concenso na necessidade do controlo da poluição e no estabelecimento de condições de segurança nos centros de produção industrial constituiu também um factor geral de aumento, nas décadas de 70/80, do custo de produção de compostos químicos.

Com a diminuição das reservas de petróleo e gás natural, o carvão (de maior dificuldade de extracção e de transporte do que os hidrocarbonetos fluidos) poderá vir a aumentar a sua importância; aliás, este parece constituir, na África do Sul, a principal fonte de compostos químicos orgânicos e de hidrocarbonetos combustíveis.

---

* Acetileno, em sentido geral, é tido como sinónimo de *alcino* (designação, recomendada pela I.U.P.A.C., de hidrocarboneto insaturado com uma ligação tripla C≡C); em sentido restrito, particulariza o alcino mais simples, HC≡CH.

Original recebido para publicação em 9/7/86.

Porém, o petróleo, o gás natural e o carvão, embora sejam as matérias-primas básicas para a produção de produtos químicos, são aplicados e consumidos, sobretudo, como combustíveis (fonte energética) pelo que o seu preço é consideravelmente dependente da razão procura/oferta de energia; constituem ainda fontes não-renováveis, de natureza fóssil. Deste modo, para que se preserve a possibilidade de aplicação mais nobre daquelas espécies, isto é, em síntese química e não como combustíveis, é necessário desenvolver fontes energéticas alternativas, designadamente de tipo nuclear, hidroeléctrico, solar, eólico ou derivadas das marés, das ondas ou da fotodecomposição da água (com formação de hidrogénio, combustível não poluente, embora de uso perigoso dado o seu carácter inflamável e a natureza explosiva das suas misturas com o ar). Além disso, da aplicação de combustíveis fósseis na produção de energia resulta a geração de dióxido de carbono cuja acumulação nas camadas superiores da atmosfera poderá levar a um aumento de temperatura da superfície terrestre, de consequências ainda não seguramente previsíveis.

Ao contrário das fontes de produtos orgânicos acima citadas, não-renováveis e de tipo fóssil, os carbo-hidratos (biomassa) derivados das plantas (tal como a cana-de-açúcar) podem ser renovados com relativa rapidez. O uso desta fonte renovável de compostos químicos é, no entanto, em geral, desvantajoso do ponto de vista económico em relação a fontes não-renováveis, em consequência do elevado custo das matérias-primas (obtidas por via agrícola), do seu transporte (materiais sólidos) e dos seus processos de conversão [hidrólise ácida ou enzímica de poli-sacarídeos tais como celulose e amido existentes nas plantas, em açúcares mais simples (sucrose, etc.), seguida de fermentação* destes] que requerem elevado consumo de tempo e conduzem, geralmente, à formação de produtos em soluções aquosas diluídas do que resultam custos elevados de separação e purificação[1].

Embora seja improvável que as matérias-primas secundárias exigidas em larga escala (etileno, benzeno, etc.) possam vir a ser produzidas por métodos de fermentação, estes encontram já aplicações industriais curiosas na produção selectiva de algumas espécies químicas de complexidade considerável, designadamente antibióticos, ácido cítrico e proteínas de organismos unicelulares. Da evolução da engenharia genética (através, por exemplo, da preparação de bactérias capazes de sintetizarem a espécie química desejada) resultará igualmente um aumento do interesse nos métodos de fermentação, e esta combinação de técnicas e já aplicada na produção de insulina[1].

Processos de fermentação têm vindo a ser utilizados na produção de álcool que encontra (por exemplo, no Brasil, país de imensos recursos de biomassa) aplicação como combustível em automóveis e que, por des-hidratação, forma etileno (matéria-prima fundamental na síntese de compostos orgânicos).

1.2 Matérias-primas secundárias

O petróleo bruto consiste fundamentalmente numa mistura de hidrocarbonetos saturados (alcanos e cicloalcanos) com menores quantidades de alcenos e aromáticos, além de outros compostos (em baixas quantidades, inferiores a 5%) com azoto, oxigénio e enxofre[1].

A baixa reactividade química dos alcanos ("parafinas" do latim *parum* e *affinis*, significando "pequena afinidade") exige, com vista à sua aplicação em síntese orgânica, a conversão prévia em espécies mais reactivas, insaturadas, tais como alcenos de baixos pesos moleculares e acetileno que constituem matérias-primas secundárias na indústria química orgânica**. Os processos envolvidos requerem elevadas temperaturas, alto gasto energético e de capital, devendo operar em elevada escala para assegurarem viabilidade económica.

O acetileno revestiu-se da maior importância a partir de *ca.* 1910 e até meados deste século, tendo desde então vindo a ser substituído pelas olefinas, como veremos adiante.

A "crise do petróleo", iniciada em 1973, chamou a atenção geral para a limitação das reservas naturais de hidrocarbonetos e para a necessidade de se diminuir a dependência da indústria química em relação ao petróleo e ao gás natural.

O recurso ao gás de síntese [mistura de CO com H_2, de boa flexibilidade de obtenção, por gasifica-

* Outras matérias-primas têm vindo a ser usadas em processos de fermentação, designadamente fracções hidrocarbonatadas ou metanol derivados do petróleo, por exemplo, na produção de proteínas de organismos unicelulares.

** Porém, os alcanos, que constituem espécies mais baratas do que as olefinas e o acetileno, poderão tornar-se matérias-primas em importantes reacções químicas se forem desenvolvidos processos convenientes de activação das ligações C-H e C-C.

ção do carvão ou a partir de resíduos orgânicos ou de reservas de hidrocarbonetos ("steam reforming" do gás natural ou da nafta)] como fonte de matérias-primas surge então como uma alternativa a desenvolver[1, 4] Pode, assim, ainda vir a assistir-se a um declínio da "era das olefinas" a favor do gás de síntese.

Este gás encontra aplicação, designadamente, no processo de Fischer-Tropsch (com formação de parafinas e olefinas que, por hidrogenação, formam combustível Diesel, ou, por "reforming" catalítico, originam gasolina rica em aromáticos), no processo "oxo", como fonte de hidrogénio, e na síntese do amoníaco e do metanol. Este álcool pode ser aplicado na produção de gasolinas ricas em aromáticos ou de ácido acético (por reacção com CO do próprio gás de síntese). Assim, a produção industrial deste ácido parece exemplificar uma sucessão de "eras" de matérias-primas em síntese química orgânica: a do acetileno (em que o ácido acético era produzido por oxidação do acetaldeído obtido por hidração do acetileno) seguida da era das olefinas (a partir de meados do século, em que o acetaldeído passa a ser produzido por oxidação do etileno) que poderá começar a ceder lugar a uma nova era do gás de síntese[4].

1.2.1 Dificuldades na produção do acetileno

A via tradicional da produção do acetileno a partir da carbite e, indirectamente, do carvão (reacção deste com óxido de cálcio com formação de carbite que, por hidrólise, gera o acetileno) apresenta um elevado consumo energético e um alto custo de capital e de produção. Procuraram-se então desenvolver métodos mais atraentes, do ponto de vista económico, para a obtenção do acetileno, por "cracking" ou oxidação parcial de hidrocarbonetos (incluindo o metano no gás natural) do petróleo. Porém, a exigência de alta temperatura com um escasso período de duração corresponde a importantes dificuldades de engenharia e de dispêndio energético (em qualquer dos processos utilizados, de chama, de pirólise regenerativa ou de arco eléctrico)[3].

Assim, a obtenção do acetileno a partir de hidrocarbonetos, embora menos diependiosa do que recorrendo à carbite, é, em geral, economicamente desvantajosa em termos de custos de capital e de produção, em relação à do etileno pelos motivos seguintes:[3]

— Superior consumo energético*; — maior complexidade de construção dos sistemas reactores; — superiores dificuldades de isolamento e de manuseamento do acetileno pois, dada a sua instabilidade (pode até sofrer decomposição explosiva), não se pode recorrer à destilação fraccionada, e a técnica separativa usualmente utilizada é a absorção selectiva em solventes; além disso, são necessárias condições de segurança mais apertadas do que resulta igualmente um maior custo.

1.2.2 Aplicação industrial do acetileno

Pelos motivos acima indicados, nas últimas décadas, as importantes vias de produção de compostos orgânicos baseadas no acetileno (Quadro 1) têm vindo a ser gradualmente substituídas por outras derivadas de diferentes matérias-primas, designadamente olefinas de baixos pesos moleculares[1-3].

Em meados da década de 60 o acetileno era, sobretudo, aplicado na síntese do cloreto de vinilo que, na actualidade, é largamente produzido por clorinação ou oxiclorinação do etileno.

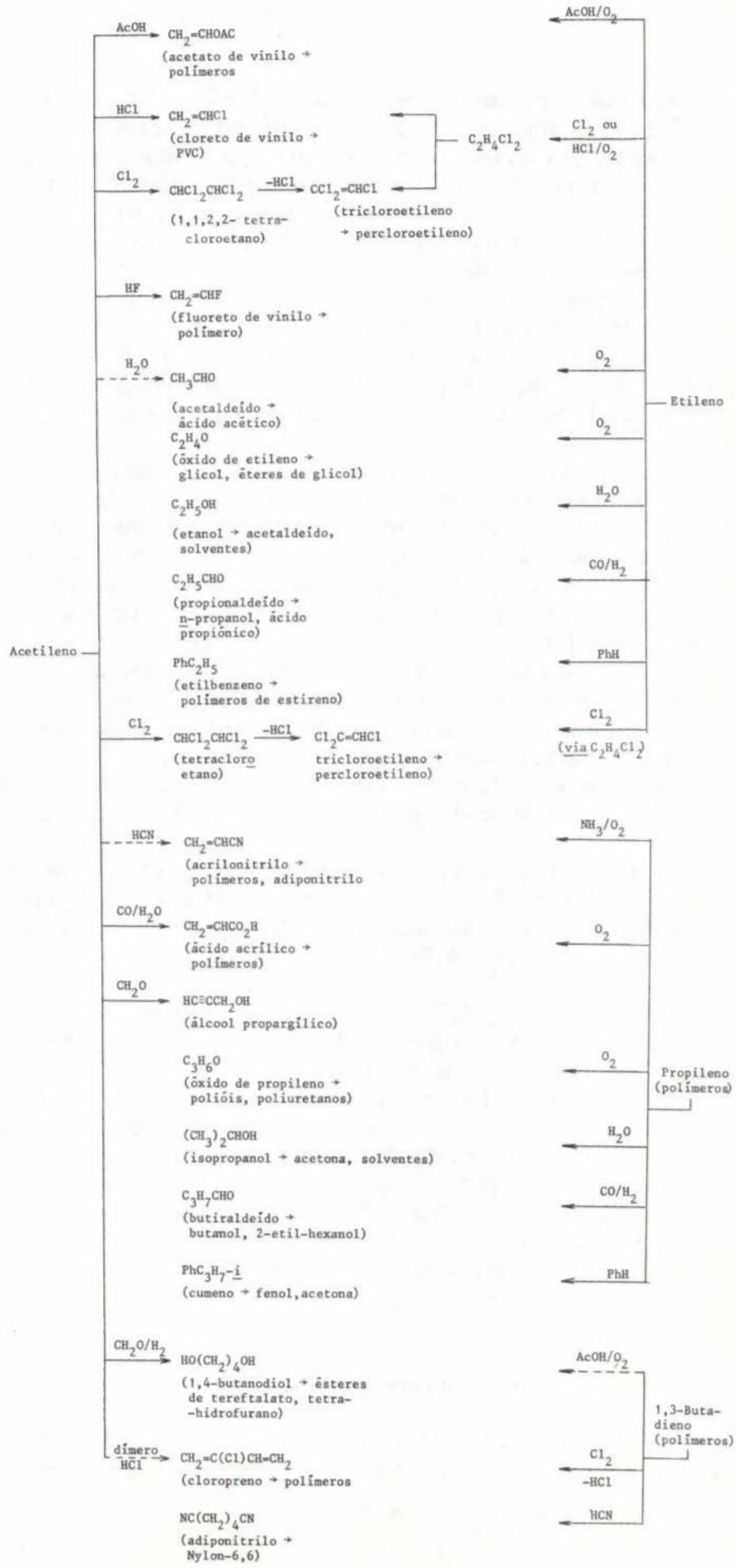
São ainda produzidos acrilatos e acetato de vinilo a partir do acetileno mas a oxidação do propileno e a acetoxilação do etileno, respectivamente, constituem processos competitivos.

Em inícios da década de 70, os processos de amoxidação do propileno e de clorinação do butadieno substituiram o uso do acetileno na produção do acrilonitrilo e do cloropreno, respectivamente.

A produção de solventes clorados a partir do acetileno, área tradicional de aplicação da química deste hidrocarboneto, também não apresenta perspectivas mais animadoras. Assim, a clorinação do acetileno tem vindo a ser substituida pela do etileno na produção do 1,1,2-tricloroetileno (que constitui o primeiro composto orgânico a ser manufacturado a partir do acetileno) e do percloroetileno.

* O "cracking" de naftas (tipicamente com um número de carbonos entre 4 e 12 ou superior) a temperaturas, em geral, não superiores a 900°C leva à formação de olefinas de baixos pesos moleculares. O acetileno forma-se em quantidades pequenas mas, a temperaturas superiores a 1100°C, constitui já uma fracção significativa dos produtos. Acima de 1500°C, é possível a conversão do próprio metano em acetileno[1].

Quadro 1 — Reacções e produtos fundamentais do acetileno, etileno e 1,3-butadieno, de interesse industrial



Verifica-se, portanto, que a "era do acetileno" cede lugar à "era das olefinas"*.

Porém, em relação às olefinas, o acetileno pode apresentar reacções mais simples na formação de produtos orgânicos e aquele gás encontra ainda uso industrial em situações particulares, por vezes até em combinação com o etileno na síntese do cloreto de vinilo por clorinação ou oxiclorinação do etileno com formação de 1,2-dicloroetano que, por "cracking" térmico, forma cloreto de vinilo e ácido clorídrico o qual pode ser convenientemente removido por reacção com acetileno conduzindo à formação de quantidades adicionais de cloreto de vinilo.

Além disso, o acetileno está presente (1-2,5%) na fracção C_2 derivada do "cracking" da nafta para a produção de etileno e a extracção daquele poderá constituir um processo importante de aproveitamento.

O acetileno encontra ainda aplicação em processos de alta pressão de tipo Reppe (químico alemão pioneiro neste campo) na produção de 1,4-butanodiol (usado na preparação de tetra-hidrofurano e de ésteres de tereftalato) e acrilatos embora estes possam também ser preparados a partir de outras matérias-primas alternativas.

Uma aplicação particular do acetileno, em escala relativamente pequena, consiste na produção de fluoreto de vinilo (o polímero forma a matéria básica da manufactura do filme "Tedlar" de alta resistência, aplicado como revestimento protector de materiais de construção) por reacção com fluoreto de hidrogénio[3].

A possibilidade de obtenção de energia barata poderá tender a favorecer as vias de síntese orgânica a partir do acetileno; estas poderão também vir a ser promovidas por uma diminuição de fornecimento da nafta embora os processos baseados em olefinas de baixos pesos moleculares possam resistir no caso de ser possível a conversão vantajosa, nestas espécies, do gás de síntese ou do metanol.

É ainda possível que certos processos de utilização industrial do acetileno, tornados absoletos e substituídos por outras vias baseadas em olefinas, venham a ressuscitar, convenientemente modificados, em consequência de desenvolvimentos favoráveis na química envolvida.

Assim, nomeadamente, está a renascer o interesse[5] na hidrocianação de acetilenos que, até fins da década de 60, constituiu um processo industrial de síntese do acrilonitrilo por adição de HCN a C_2H_2 catalisada por Cu (I), tendo então sido substituído pelo método Sohio de cooxidação de propileno e amoníaco.

Os alcinos podem já ser hidrocianados a nitrilos α, β insaturados ($-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CN$) (de elevado interesse sintético) por acetona ciano-hidrina [$Me_2C(OH)CN$, que constitui uma alternativa eficiente ao recurso ao HCN, gás de elevada toxidade], em reacções controladas estéreo- e regioquimicamente, recorrendo a um catalisador de níquel, [$Ni\{P(OPh)_3\}_4$]; dado que os nitrilos α, β insaturados são redutíveis a aldeídos α, β insaturados ($-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CHO$) por hidreto de diisobutilalumínio, a sequência hidrocianação/redução constitui o primeiro processo geral de hidroformilação de alcinos com controlo regio- e estereoquímico dos produtos carbonílicos α, β insaturados. Por hidrocianação de alcinos com uma cadeia lateral oxigenada, seguida da hidrólise dos produtos nitrílicos, é possível a síntese estereoespecífica de γ-lactonas[5].

Descobriu-se também recentemente a possibilidade de síntese de nitrilos saturados por hidrocianação, seguida de hidrogenação, de alcinos, usando $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (com boro-hidreto ou zinco) ou $[Co(CN)_5]^{3-}$ em solução aquosa sob H_2[6]. O sistema de níquel é catalítico, na presença de excesso de cianeto, e envolve o intermediário hidreto $[NiH(CN)_3]^{2-}$.

Embora estas reacções de hidrocianação de acetilenos, com catalisador de níquel (metal de baixo custo), não tenham ainda sido desenvolvidas comercialmente, poderão vir a constituir a base de processos industriais de aplicação de alcinos.

2. Coordenação dos acetilenos

Os acetilenos (alcinos) apresentam, do ponto de vista electrónico e estrutural, uma variedade de modos de coordenação cujo estudo tem sido objecto de interesse recente dado que do seu conhecimento deta-

* Na Europa, a substituição do acetileno pelo etileno tem decorrido mais lentamente do que nos E.U.A. (país em que a produção do acetileno decresceu até um valor de cerca de 1/3 a 1/4 da produção máxima em fins da década de 60), enquanto que, no Japão, o uso do acetileno reveste-se de maior importância e o recurso à energia hidroeléctrica pode permitir manter a produção deste gás a partir da carbite.

lhado resultará uma melhor compreensão da reactividade química dos acetilenos quando activados por um centro metálico. Designadamente, as reacções do acetileno atrás mencionadas, de significado industrial, são promovidas ou controladas pela presença de um centro metálico que desempenha uma acção fundamental, catalítica, activadora do acetileno.

Da coordenação de um alcino a um centro metálico resulta também uma deformação estrutural (ver adiante) que, no limite, pode corresponder até à cisão completa do alcino com formação de uma espécie carbínica ($M \equiv C-$)[7, 8], *e.g.*, $[W(CX)(OCMe_3)_3]$ por recção de $[W_2(OCMe_3)_6]$ com $XC \equiv CX$ ou $RC \equiv CX$ ($R = Me$, Et; $X = H$,Me,Et, Pr, Bu^t, Ph, $CH=CH_2$, CH_2NR_2, COMe, $SCMe_3$, etc.)[7].

2.1 Complexos mononucleares

2.1.1 Descrição da ligação

A coordenação de um alcino a um centro metálico pode ser descrita parcialmente pelo modelo clássico de Dewar-Chatt-Duncanson, igualmente válido para outras espécies insaturadas designadamente olefinas, através da participação de uma componente σ (doação electrónica da orbital π preenchida do acetileno, existente do plano da ligação, $\pi_{\parallel}$, para uma orbital vazia do metal) e de outra π (retrodoação electrónica de uma orbital preenchida do metal para a orbital $\pi_{\parallel}$* do acetileno, antiligante e no plano da ligação) (Fig. 1 *a, b*).

Porém, no caso dos acetilenos, e em contraste com as olefinas, existe uma segunda orbital π preenchida no plano perpendicular ao da coordenação, $\pi_{\perp}$, a qual poderá interactuar com uma orbital, p ou d, de orientação conveniente do metal (Fig. 1 *c, c'*).

A possibilidade de ocorrência desta terceira componente da coordenação de um acetileno, que então actua como um doador de 4 electrões, fora já proposta por R.B. King[9] há cerca de duas décadas, mas só nos últimos anos foi retomada seriamente, com a acumulação, por dados espectroscópicos e estruturais, de evidência favorável à sua consideração.

A coordenação do acetileno é estabilizada por esta componente no caso de a orbital aceitadora do metal estar vazia (Fig. 1*c*). Porém, um efeito desestabilizador (importante na compreensão da reactividade do acetileno, como será exemplificado adiante) resultará da interacção repulsiva tetra-electrónica e bicêntrica, se a orbital envolvida do metal estiver preenchida (Fig. 1 *c'*).

É ainda possível a consideração de uma quarta componente da ligação, de tipo δ, envolvendo uma orbital preenchida d do metal e a orbital vazia $\pi_{\perp}$* do acetileno (Fig. 1 *d*). Porém, tal interacção corresponde a uma fraca coalescência de orbitais de efeito, em geral, desprezável.

Do ponto de vista estrutural, da coordenação do acetileno resulta, habitualmente, um alongamento da ligação $C \equiv C$ que, no acetileno livre, é de 1,21Å [com o concomitante abaixamento[10] de $\nu(C \equiv C)$ observado em espectroscopia de radiação infravermelha que, no alcino livre, ocorre, com frequência, acima de *ca.* 2200 cm^{-1}] e a diminuição do ângulo $C \equiv C$-C (dobra do acetileno nos átmos coordenantes), o que evidencia a contribuição da componente de retrodoação π (Fig. 1 *b*). Como exemplos, podem citar-se os complexos de Pt(II), $[Pt(CH_3)(EtC \equiv CEt)(PMe_2Ph)_2]PF_6$, e de Pt(o), $[Pt(EtC \equiv CEt)(PPh_3)_2]$, que apresentam $\nu(C \equiv C)$ a 2101[11] e 1805 cm^{-1} [12], respectivamente, em concordância com a maior importância da retrodoação π no segundo complexo. De modo idêntico, os compostos $[PtCl_2(p\text{-toluidina})(Bu^tC \equiv CBu^t)]$[13] e $[Pt(PhC \equiv CPh)(PPh_3)_2]$[14] exibem comprimentos das ligações $C \equiv C$ de 1,24 (2) e 1,32 (9) Å, enquanto que os ângulos $C \equiv C$-R apresentam valores de 162-165° e 140°, respectivamente; a maior aproximação da linearidade no complexo de Pt(II) concorda, igualmente, com o superior carácter doador electrónico (Fig. 1 *a*) do alcino neste centro metálico em relação ao de Pt(o).

Da distorção de um alcino por coordenação resulta a possibilidade de estabilização de cicloalcinos de anéis pequenos, designadamente o ciclo-heptino e o ciclo-hexino que formam ligandos estáveis, gerados *in situ*, em complexos de platina (o), embora não tenham ainda sido sintetizados e isolados por via orgânica[15].

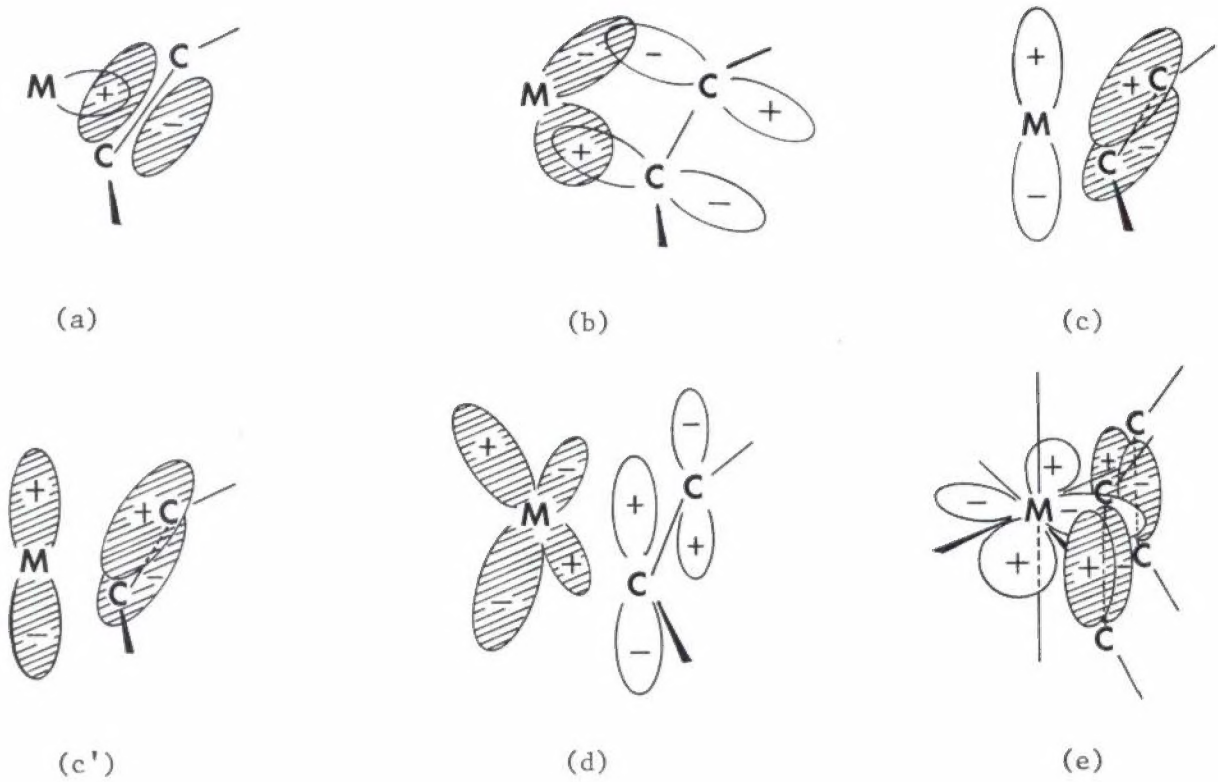


Fig. 1 Coordenação de alcino(s) a um centro metálico.
(a) Interacção σ. (b) Interacção π. (c) Interacção ligante $\pi_\perp$. (c') Interacção desestabilizadora $\pi_\perp$. (d) Interacção δ. (e) Interacção $\pi_\perp$ num centro di-alcínico.

2.1.2 Carácter doador electrónico dos acetilenos

Devido à possibilidade já referida de participação, na coordenação a um centro metálico, da orbital π do acetileno perpendicular ao plano da ligação ($\pi_\perp$), este ligando pode comportar-se como um doador formal não só de dois, como também de quatro ou até de três electrões. Esta situação intermédia é observada com alguns complexos de bis-acetilenos, tais como $[Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)L(MeC\equiv CMe)_2]BF_4$ (L = CO ou NCMe)[16] em que as duas orbitais $\pi_\perp$ destes ligandos competem pela mesma orbital do metal, d_{xy}, (Fig. 1 *e*) num sistema tricêntrico de quatro electrões dois dos quais preenchem uma orbital de carácter não-ligante; deste modo, cada alcino comporta-se como um doador formal de 3 electrões ($2\pi + 1\pi_\perp$).

Esta di- ou tri-cotomia no carácter doador electrónico formal dos acetilenos tem vindo a ser estabelecida com base não só em dados experimentais como também em considerações teóricas[17-19], sobretudo acumuladas nos últimos anos, embora alguma controvérsia[20] possa ocorrer em casos específicos.

Parece, no entanto, ser já possível propor algumas correlações importantes entre o referido carácter doador, as propriedades estruturais e espectroscópicas e a rectividade química destes ligandos.

Assim, um aumento do carácter doador electrónico do acetileno (N- número de electrões doados) corresponde, em geral, a:

— Uma diminuição da distância de coordenação metal-carbono (Quadro 2).
— Um aumento do desvio químico, $\delta(^{13}C)$, da ressonância dos carbonos coordenantes, em espectroscopia de r.m.n. de ^{13}C; observa-se, com o aumento de N, em complexos com co-ligandos fortes aceitadores π, tal como CO, um deslocamento daquela ressonância para frequências mais altas (zona dos carbocatiões) (Quadro 3).
— Um aumento da reactividade do acetileno em relação a nucleófilos (efeito verificado, sobretudo, em alcinos com grupos atractores electrónicos, tal como CF_3) (aspecto a ser tratado na secção sobre reactividade química).

O número formal de electrões doados por um acetileno a um metal num composto de coordenação depende não só do próprio substrato (efeitos electrónicos dos substituintes, etc.), como também da estrutura e composição do centro metálico.

Assim, no complexo pentacoordenado $[Co(NCMe)(PhC\equiv CPh)(PMe_3)_3]Br$ o alcino é um doador de 2 electrões, enquanto que no composto insaturado $[Co(PhC\equiv CPh)(PMe_3)_3]Br$ o mesmo alcino actua como um doador de 4 electrões[25].

De modo análogo, $HC\equiv CH$ é um doador de 2 e de 4 electrões nos complexos relacionados, de 18 electrões, $[W(\eta^5-C_5H_5)(NO)(CO)(HC\equiv CH)]$ e $[W(\eta^5-C_5H_5)(COMe)(CO)(HC\equiv CH)]$, respectivamente, em concordância com a presença, no segundo, do ligando acilo COMe doador de um electrão enquanto que o primeiro apresenta o ligando nitrosilo doador de 3 electrões[28].

Verifica-se, assim, que o alcino adapta o seu carácter doador electrónico às propriedades do centro metálico de coordenação de modo a menter-se a estabilidade do complexo através da satisfação da conhecida regra do número atómico efectivo (18-electrões).

O papel da doação electrónica π do acetileno na estabilidade do complexo é particularmente importante em compostos coordenativamente insaturados que, sem a possibilidade de doação formal de mais de dois electrões pelo ligando acetileno, seriam electronicamente deficientes com respeito àquela regra. Além disso, a extensa doação π do alcino resulta na desestabilização da LUMO de efeito estabilizador do complexo, tal como evidenciado por cálculos de Hückel estendidos em compostos modelos de vários tipos de complexos do grupo VI, tais como $[M(S_2CNR'_2)_2(CO)(RC\equiv CR)]$, $[M(\eta^5-C_5H_5)(R')(CO)(RC\equiv CR)]$ e $[M(O)(S_2CNR'_2)_2(RC\equiv CR)]$[19].

2.2 Complexos polinucleares

Uma molécula de acetileno pode coordenar simultaneamente dois centros metálicos, segundo uma orientação perpendicular ou paralela (Fig. 2 *a, b*) à do vector dos dois átomos de coordenação, exemplificadas pelos complexos $[Ta_2Cl_4(thf)_2(\mu-Cl)_2(\mu-Bu^tC\equiv CBu^t)]$[29], $[Mo_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_4(\mu-RC\equiv CR)]$ (R = H, Et, Ph)[30], $[Fe_2(CO)_6(\mu-Bu^tC\equiv CBu^t)]$[31], $[Co_2(CO)_6(\mu-RC\equiv CR)]$ (R = Bu^t,[31] Ph[32]), $[Rh_2(PF_3)_4(PPh_3)(\mu-PhC\equiv CPh)]$[33], $[Ir_2(CO)_4(PPh_3)_2(\mu-HC\equiv CPh)]$[34], $[Ni_2(COD)_2(\mu-PhC\equiv CPh)]$[35] e $[Pt(PhC\equiv CPh)(PMe_3)_2(\mu-PhC\equiv CPh)]$[36] (orientação perpendicular com uma geometria pseudotetraédrica do grupo M_2C_2), bem como por $[Fe_2(CO)_8(\mu-C_6F_4)]$,[37], $[Rh_2Cl_2(dppm)_2(\mu-CF_3C\equiv CCF_3)]$,[38] $[Ir_2(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)_2(\mu-C_6H_4)]$[39], $[Pd_2Cl_2(dppm)_2(\mu-CF_3C\equiv CCF_3)]$,[40] $[Pt_2(CO)_2(PPh_3)_2(\mu-MeO_2CC\equiv CCO_2Me)]$[41] e $[Au_2(PPh_3)_2(\mu-CF_3C\equiv CCF_3)]$[42] (orientação paralela).

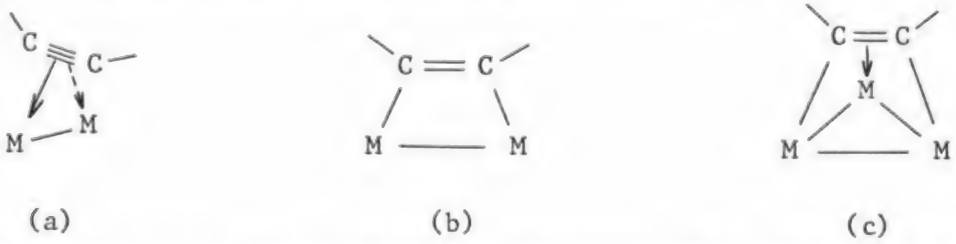


Fig. 2 Coordenação perpendicular e paralela de acetilenos em complexos dinucleares (a, b) e trinucleares (c)

Em qualquer destes complexos dinucleares verifica-se o alongamento geral (para valores típicos de 1,3-1,4 Å) da ligação $C\equiv C$ por coordenação do acetileno, bem como a distorção usual em relação à linearidade, em especial para a coordenação paralela (com ângulos $C\equiv C-R$ de cerca de 120°-130° enquanto que a orientação perpendicular apresenta ângulos de 130° - 150°).

Do ponto de vista formal, o acetileno é, em geral, considerado neutro na orientação perpendicular enquanto que, na paralela, pode, alternativamente, ser tomado como um dianião.

As duas formas referidas de coordenação binuclear dos acetilenos foram objecto de estudo teórico por cálculos estendidos de Hückel[43] que indicam que aquelas podem coexistir para a mesma contagem

Quadro 2 — Relação entre o carácter doador electrónico de alcinos (N-número formal de electrões doados) e o comprimento da ligação a um centro metálico

N	Complexo	d(M-C) (média, Å)	Ref.
2	$[Mo(\eta^5-C_5H_5)_2(PhC{\equiv}CPh)]$	2,143(6)	(21)
3	$[Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)(MeC{\equiv}CMe)_2]BF_4$	2,100(4)	(16)
3	$[Mo(\eta^5-C_5H_5)(NCMe)(MeC{\equiv}CMe)_2]BF_4$	2,064(4)	(16)
4	$[Mo(\eta^5-C_5H_5)(SC_6F_5)(CO)(CF_3C{\equiv}CCF_3)]$	2,034(5)	(22)
4	$[Mo(\eta^5-C_9H_7)(CO)(MeC{\equiv}CMe)(PEt_3)]BF_4$	2,047(4)	(23)
4	$[Mo(\eta^5-C_9H_7)(MeC{\equiv}CMe)(PMe_3)_2]BF_4$	2,012(8)	(23)
4	$[W(S_2CNEt_2)_2(CO)(HC{\equiv}CH)]$	2,027(8)	(24)
2	$[Co(NCMe)(PhC{\equiv}CPh)(PMe_3)_3]BPh_4$	1,979(5)	(25)
4	$[Co(PhC{\equiv}CPh)(PMe_3)_3]BPh_4$	1,852(5)	(25)

Quadro 3 — Relação entre o carácter doador electrónico de alcinos (N-número formal de electrões doados) e o desvio químico de r.m.n. de ^{13}C do átomo coordenante

N	Complexo	$\delta[^{13}C(C{\equiv}C)]$	Ref.
2	$[Mo(\eta^5-C_5H_5)_2(HC{\equiv}CH)]$	117,7	(26)
3	$[WBr_2(CO)(CNBu^t)(MeC{\equiv}CMe)_2]$	156,7 161,4	(27)
3	$[Mo(\eta^5-C_5H_5)(CO)(MeC{\equiv}CMe)_2]BF_4$	146,2 165,1	(16)
4	$[WBr_2(CO)(CNBu^t)_2(MeC{\equiv}CMe)]$	203,4	(27)
4	$[W(S_2CNEt_2)_2(CO)(HC{\equiv}CH)]$	206,1 207,1	(26)

de electrões *d* dos centros metálicos, embora a sua interconversão por um simples mecanismo de rotação não seja provável, exigindo uma modificação na geometria de coordenação dos metais.

Os dois metais coordenantes na unidade M_2C_2 podem não estar ligados directamente, sendo as duas porções mononucleares da molécula apenas ligadas pelas orbitais π ortogonais do acetileno comum, tal como observado em $[Pt_2\ (COD)_2\ (\mu\text{-}PhC\equiv CSiMe_3)]$[44].

É ainda possível a coordenação simultânea de um alcino a mais do que dois centros metálicos[45] segundo uma combinação das orientações paralela e perpendicular (Fig. 2 *c*), tal como ocorre, por exemplo, nos complexos trinucleares do grupo VIII $[Os_3\ (CO)_9\ (\mu\text{-}CO)\ (\mu_3\text{-}RC\equiv CR')]$,[46] $[Os_3\ (CO)_9\ (\mu\text{-}H)\ (\mu\text{-}AsR_2)\ (\mu_3\text{-}HC\equiv CH)]$,[47] $[Co_2\ Ru\ (CO)_8\ (\mu\text{-}CO)\ (\mu_3\text{-}Bu^t\ C\equiv CH)]$[48] e noutros mistos dos grupos VI e VIII, *e.g.*, com os centros $\{W_2Ru\}$ ou $\{W_2Os\}$, preparados[49] por acoplamento de dois carbinos.

3. ACTIVAÇÃO POR COORDENAÇÃO E REACTIVIDADE QUÍMICA DOS ACETILENOS

3.1 Centros metálicos activadores

O acetileno é termodinamicamente instável à temperatura normal e, em certas condições, sofre decomposição (que pode assumir uma forma explosiva) nos seus elementos com evolução de grande quantidade de calor (-226 KJ. mol^{-1}).

O carácter fortemente insaturado da ligação $C\equiv C$ confere-lhe uma elevada reactividade química e, em certas reacções catalíticas, o papel do centro metálico consiste em promover, sobretudo, a selectividade. Porém, a elevada energia da sua ligação insaturada constitui simultaneamente, do ponto de vista económico, um factor limitativo da sua utilização dado o alto consumo energético associado à sua produção, como já foi referido.

Em consequência da elevada reactividade dos alcinos, não é possível, com frequência, o isolamento de complexos estáveis com estes ligandos, os quais são apenas conhecidos em número reduzido em comparação com os compostos de coordenação com substratos análogos, tais como as olefinas.

É, no entanto, possível, por vezes, estabilizar a ligação $C\equiv C$ por coordenação simultânea a dois centros metálicos, tal como nos complexos já referidos $[Co_2\ (CO)_6\ (\mu\text{-}RC\equiv CR)]$ em que as duas orbitais π preenchidas do acetileno são utilizadas na complexação do que resulta uma protecção à adição electrófila. Nestes complexos, a porção restante (com uma olefina ou um grupo -OH, etc.) do ligando alcino pode intervir em reacções posteriores de síntese orgânica, sendo o produto final removido dos centros metálicos por oxidação: 4-octino ou $HO\ (CH_2)_3\ C\equiv C\ (CH_2)_2\ CH_3$ por hidrogenação (N_2H_2) ou reacção com BH_3, respectivamente, do ligando alcino $CH_2{=}CHCH_2\ C\equiv C\ (CH_2)_2\ CH_3$[50]; cetonas (em posição γ em relação ao grupo alcino) derivadas do ligando catiónico propargílico $RC\equiv CC^+R'R''$ formado por reacção com ácido do ligando alcino $RC\equiv CCR'R''(OH)$[51].

Porém, a activação de alcinos em relação a um ou mais tipos de reactividade química resulta, com frequência, da sua coordenação a centros metálicos que podem ser agrupados, designadamente, do modo seguinte:

— Centros metálicos em baixos estados de oxidação, dos grupos VI (d^6), VII (d^6) ou VIII (d^8-d^{10}) originam a interacção desestabilizadora referida na Fig. 1 *c'*, podendo ocorrer: i) a formação postulada de ligandos intermediários do tipo mono-hapto (η^1-acetileno) e de carácter aniónico e radicalar, $M(\eta^2\text{—}C\equiv C\text{—}) \rightarrow [\overset{+}{M}\text{—}\overset{|}{C}{=}\overset{-}{C} \leftrightarrow \overset{\bullet}{M}\text{—}\overset{|}{C}{=}\overset{\bullet}{C}\text{—}]$; ii) a conversão (isomerização) do alcino em outros ligandos (vinilidenos, alenos, etc.) cuja coordenação já não envolve a referida interacção desestabilizadora; iii) a metalociclização (formação de anéis organometálicos) de alcinos, responsável pela instabilidade dos complexos de bis- ou tris-alcinos; iv) a promoção de ataque no alcino por electrófilos.

— Centros metálicos bons aceitadores π electrónicos favorecem a interacção *c* da Fig. 1 (com o aumento do carácter doador electrónico do alcino, N>2) do que resulta a promoção de ataque nucleófilo no alcino.

— Centros metálicos d^1-d^2 em altos estados de oxidação ou catiónicos d^8 favorecem a interacção σ com o alcino (Fig. 1 *a*) em prejuízo da retrodoação π (Fig. 1 *b*), promovendo assim o ataque por nucleófilos através do envolvimento postulado de um ião carbónio metalado, $M \overset{C-}{\underset{C-}{\overset{+}{|}}}$, ou de um alcino mono-hapto, catiónico ou radicalar, $[\bar{M}-\overset{|}{C}=\overset{+}{C} \leftrightarrow \dot{M}-\overset{|}{C}=\dot{C}-]$.

Em seguida serão tratados, de forma necessariamente abreviada, os tipos fundamentais de reacções dos acetilenos em química de coordenação, exemplificados, de preferência e quando possível, com estudos recentes e sob perspectivas ainda não incluídas em artigos de revisão, embora sem prejuízo dos aspectos básicos clássicos.

3.2 Reacções de ataque electrófilo

As reacções de ataque por electrófilo (E) são promovidas por baixos estados de oxidação do metal e pela sua capacidade retrodoadora π e conduzem à formação de ligandos σ-vinilo (alcenilo), $M-\overset{|}{C}=(E)-$, ou de alcenos, $-C(E)=C(E)-$ (*trans* ou *cis*) que podem permanecer coordenados ou dissociar-se do centro metálico.

Assim, os fluoro-acetilenos (bem como as fluoro-olefinas) que, no estado livre, não sofrem ataque fácil por electrófilos, têm a sua reactividade em relação a ácidos próticos altamente promovida por coordenação a um centro conveniente, por exemplo, de Rh(I)[52] ou de Pt(o)[53, 54]. Os acetilenos terminais são protonados no carbono *não* substituído, isto é, segundo uma adição de tipo Markownikoff, exemplificada pela formação de $[PtX(CR=CH_2)L_2]$ por reacção de HX com $[Pt(HC\equiv CR)L_2]$ ($R=Ph, C_6H_4Me$-*4*, Me,Et; $L=PPh_3$; $X=Cl, CF_3CO_2$). Nestes exemplos, a reacção ocorre[54] provavelmente por protonação inicial da Pt seguida da adição *cis* de Pt-H à ligação acetilénica.

A protonação *cis* da ligação tripla, de tipo Markownikoff, foi também observada noutros casos, tal como na hidrocarboxilação de acetilenos (adição global *cis* de $H-CO_2H$) por tetracarbonilníquel e ácido aquoso, *e.g.*, $HC\equiv CPh \rightarrow CH_2=C(Ph)CO_2H$[55, 56].

O ataque protónico pode ocorrer directamente no acetileno coordenado, sem envolver a formação de um hidreto, tal como na reacção de HX com $[Pt(RC\equiv CR)L_2]$ com formação dos complexos de vinilo $[PtX\{C(R)=CHR\}L_2]$ e de olefina $[Pt\{C(H)R=C(X)R\}L_2]$ ($R=CO_2Me$, $L=PPh_3$, $X=CH_3COO$, Cl_2CHCOO)[57].

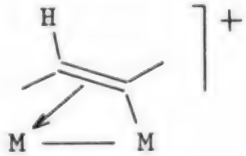
As reacções de protonação de acetilenos são também promovidas por centros metálicos de coordenação de diazoto (N_2) que, em geral, apresentam considerável capacidade doadora electrónica[58, 59] tal como no complexo binuclear $[\{Cr(dppe)_2\}_2C_2H_2]$ (que, por protonação, forma etano)[60] e em sistemas aquosos ou alcoólicos de V(II), redutores de acetileno a etano e de diazoto a hidrazina e amoníaco[61].

Tal como o diazoto, o acetileno é um substrato da nitrogenase, sendo reduzido, por esta enzima, a etileno e esta reacção tem vindo a ser utilizada como teste da actividade fixadora de azoto de sistemas biológicos[62].

A redução catalítica do acetileno a etileno e etano pode ser conseguida pelas formas reduzidas dos complexos-aglomerados $[Fe_4S_4L_4]^{2-}$ ($L=SCH_2CH_2OH$, SPh), $[Mo_2Fe_6S_8(SC_2H_5)_3(SCH_2CH_2OH)_6]^{3-}$ e $[Mo_2Fe_6S_8(SPh)_9]^{3-}$, obtidas por electrólise a um potencial catódico destas espécies, em meio aquoso ou alcoólico (ROH/thf 1:1 v/v, R=Me, Et, *n*-Pr, *n*-Bu), num eléctrodo de mercúrio[63]. Os mesmos sistemas são activos na redução de outros substratos enzimáticos, tais como isonitrilos e nitrilos[64]. Embora os mecanismos destas reduções não sejam conhecidos, deverão envolver a activação do substrato por coordenação ao centro metálico reduzido seguida de protonação pelo solvente prótico.

Os alcinos em ponte em sistemas binucleares podem também sofrer protonação, tal como em $[Pt_2$

$(COD)_2$ (μ-CF_3 $C\equiv CCF_3$)][65] e [Rh_2 (η^5-$C_5H_5)_2$ $(CO)_2$ (μ-CF_3 $C\equiv CCF_3$)][66], em que o acetileno apresenta coordenação paralela, com formação de espécies do tipo



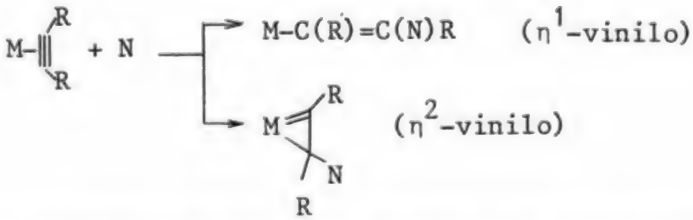
obtidas por via do ataque protónico inicial na ligação M-M (inserção do protão nesta ligação com formação de um intermediário com um hidreto em ponte) em conformidade com cálculos teóricos[43].

Os acetilenos podem sofrer ataque por outros electrófilos, além do protão, tais como Br_2 e HgX_2 — assim, por exemplo, [PtX {C (CF_3)=C(CF_3) HgX} L_2] é obtido por reacção de [Pt (CF_3 $C\equiv CCF_3$) L_2] com HgX_2 (X=Cl,Br; L=PMe_2 Ph)[67].

3.3. Reacções de ataque nucleófilo. Formação de espécies η^1- e η^2-vinilo (metalaciclopropenos)

As reacções de ataque por nucleófilos (N) são promovidas por altos estados de oxidação, pela presença de uma carga positiva (complexos catiónicos) ou, em geral, por uma diminuição da capacidade retrodoadora π (metais do grupo VIII, IB e IIB), bem como pelo aumento do caracter doador electrónico (N) do alcino ou pela presença de substituintes atractores electrónicos (tal como CF_3).

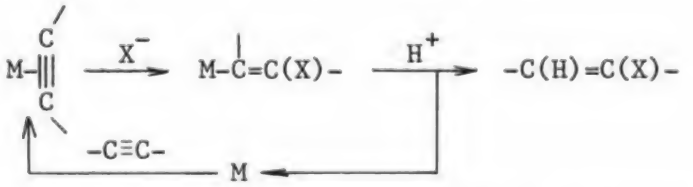
Destas reacções resulta a formação de ligandos vinilo, quer de tipo mono-hapto (η^1-vinilo, M-$\overset{|}{C}$=C(N)-) quer di-hapto (η^2-vinilo, ou metalaciclopropeno, $\overline{M=\underset{|}{C}-C(N)-}$) (reacções 1 e 2), ou de carbenos, carbinos, alilos, etc., através do envolvimento de outros passos reaccionais.



(1)

(2)

O ataque nucleófilo num acetileno activado por coordenação constituiu um passo fundamental em reacções catalíticas de interesse comercial, designadamente na adição de HX (X=OH,Cl,OAc,CN) à ligação C≡C do acetileno, catalisada por sais de Cu(I) e Hg(II), cujo mecanismo ocorre por ataque de X^- no C_2H_2 activado pelo catião metálico, com formação de um intermediário vinilo (reacções 3)[4].



(3)

Por reacção de metanol com os complexos catiónicos de platina(II) [Pt(CH_3)(RC≡CR')L_2] (L = $PMePh_2$,$AsMe_2Ph$) obtêm-se dois tipos de produtos: compostos de σ-metoxivinilo, [Pt(CH_3){CR = = C(OMe)R'}L_2] (R,R' = alquilo ou arilo) ou de metoxicarbeno, [Pt(CH_3){= C(CH_2R')OMe}L_2] (R = H, alcino terminal) cuja formação envolve também a migração 1,2 do hidrogénio terminal (R = H)[68].

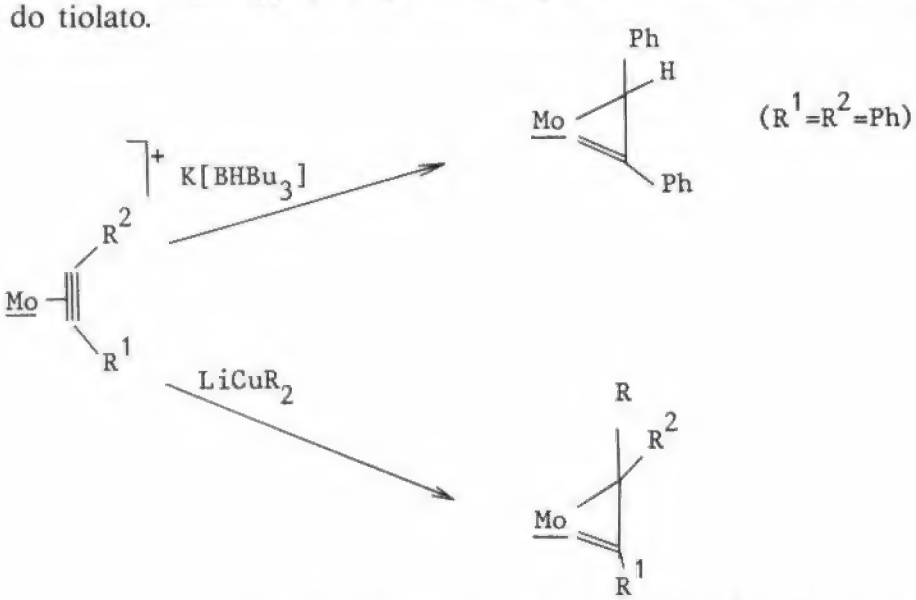
O catião complexo de [Fe(η^5-C_5H_5)(CO)(MeC≡CMe)(PPh_3)] [BF_4] reage com uma variedade de nucleófilos (H^-, SBu^-, SPh^-, OEt^-, CN^-, C≡CH^-, Ph^-, Me^-, etc.), obtendo-se os produtos correspondentes

de η^1-vinilo formados por adição *trans* do nucleófilo em relação ao metal. O ligando vinilo pode ser libertado, por reacção com halogéneo, com retenção da estereoquímica, sendo o processo efectivo na síntese de alcenos substituídos[69].

Em contraste com as reacções anteriores, observa-se a formação de complexos de *metalaciclopropeno* (η^2-vinilo) por ataque nucleófilo a ligandos alcinos com elevado carácter doador electrónico (N), designadamente em centros do tipo $M(\eta^5\text{-}C_5H_5)$ [M=Mo(II),W(II)], catiónicos (N=4) ou neutros (N=3), em que o alcino pode apresentar um substituinte forte aceitador electrónico (tal como CF_3).

Foi já utilizada uma ampla variedade de nucleófilos, tais como hidreto[70-72], carbanião[70, 73], tiolato[74, 75], isonitrilos[76, 77], compostos azotados (tais como piridina- 2-tiolato, $SC_6H_5N^-$ e pirimidina-2-tiolato, $SC_4H_3N_2^-$)[78] fosfinas e fosfitos[77, 79], sendo indicados exemplos típicos de reacções através das equações 4-7.

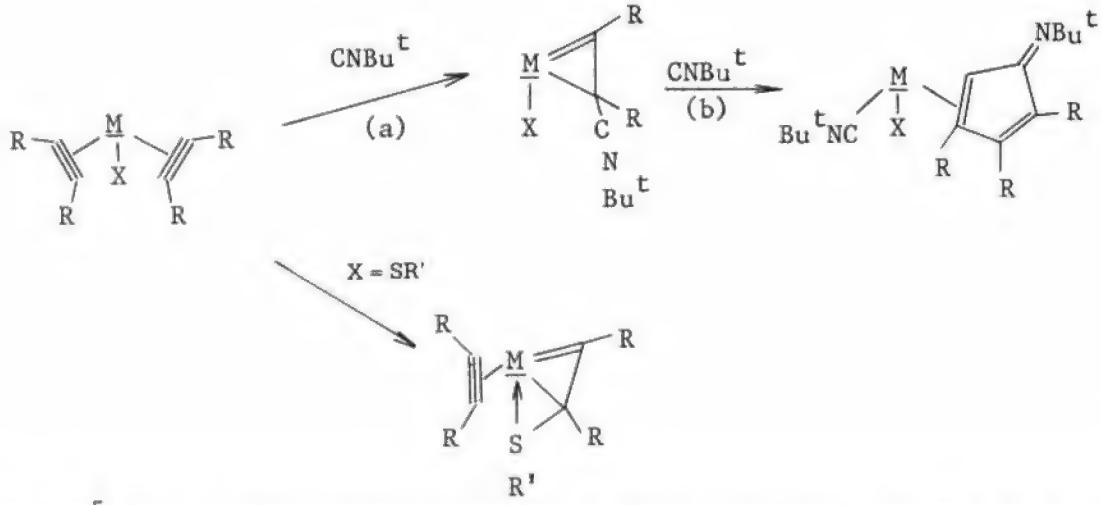
O ataque nucleófilo no alcino pode ser de tipo intermolecular (externo ou directo, equações 4 e 5) ou intramolecular envolvendo a migração, do metal para o alcino, de um ligando nucleófilo, tal como exemplificado pela reacção (7) que é promovida pelo aumento do carácter doador electrónico do grupo orgânico do tiolato.



(4) ($R^1=R^2=Ph$)

(5) ($R^1=Bu^t, R^2=H, R=Ph, C_6H_4Me\text{-}\underline{4}; R^1=Pr^i, R^2=H, R=C_6H_4Me\text{-}\underline{4}; R^1=Me, R^2=R=Ph$)

[$\underline{Mo}=Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)\{P(OMe)_3\}_2$][70]

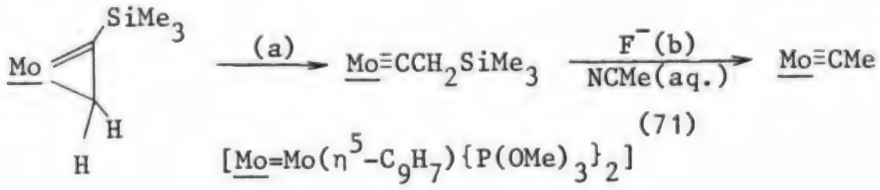


(6)

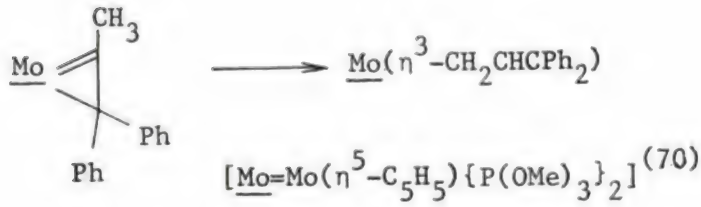
(7)

[$\underline{M}=M(\eta^5\text{-}C_5H_5)$; M=Mo, X=$CF_3$; M=W, X=Cl; R=$CF_3$; SR'=$SPr^i$, $SBu^t \neq SC_6F_5$, SPh][76]

Embora a química dos ligandos η^2-vinilo seja ainda insuficientemente estudada, em virtude da sua recente descoberta, demonstrou-se já a possibilidade da sua conversão em importantes intermediários em síntese organometálica, tais como carbinos (reacções 8, que envolvem uma migração 1,2 do grupo $SiMe_3$ seguida da ruptura da ligação C-Si)[71], alenos e η^3-alilos (reacção 9, explicada em termos de um rearranjo $\eta^2 \rightarrow \sigma$ no modo de coordenação do vinilo, seguido da formação de um intermediário hidreto-aleno)[70].



(8)



(9)

Metalaciclopropanos constituem ainda intermediários plausíveis em importantes reacções de inserção e oligomerização de alcinos, bem como na co-ciclização destes com outras espécies, tais como CO e CNR (um exemplo é indicado na equação 6 b)[74, 76, 80].

3.4 Reacções de inserção

3.4.1 Generalidades

A propensão dos alcinos para se envolverem em reacções de inserção é bem ilustrada pelos numerosos exemplos conhecidos de adição da sua ligação insaturada a uma variedade de ligações metal-X, *e.g.*, X-H (M = Zr ou Nb[81], Fe[82], Rh[83], Pd ou Pt[84], etc.), C (ver adiante), S (já exemplificada pela equação 7; também possível com o próprio ligando sulfureto[85]), P[86] ou Cl[87].

Da inserção de um alcino (RC≡ CR) numa ligação M-X resulta a formação de um ligando vinilo (alcenilo), M — C(R) = C(R)X, ou de um metalaciclo, $\overline{M-C(R)=C(R)X}$, no caso de a espécie X manifestar um carácter bidentado, e esta reacção constitui um passo fundamental em vários processos catalíticos (hidrogenação, oligomerização, polimerização, carboxilação, etc.).

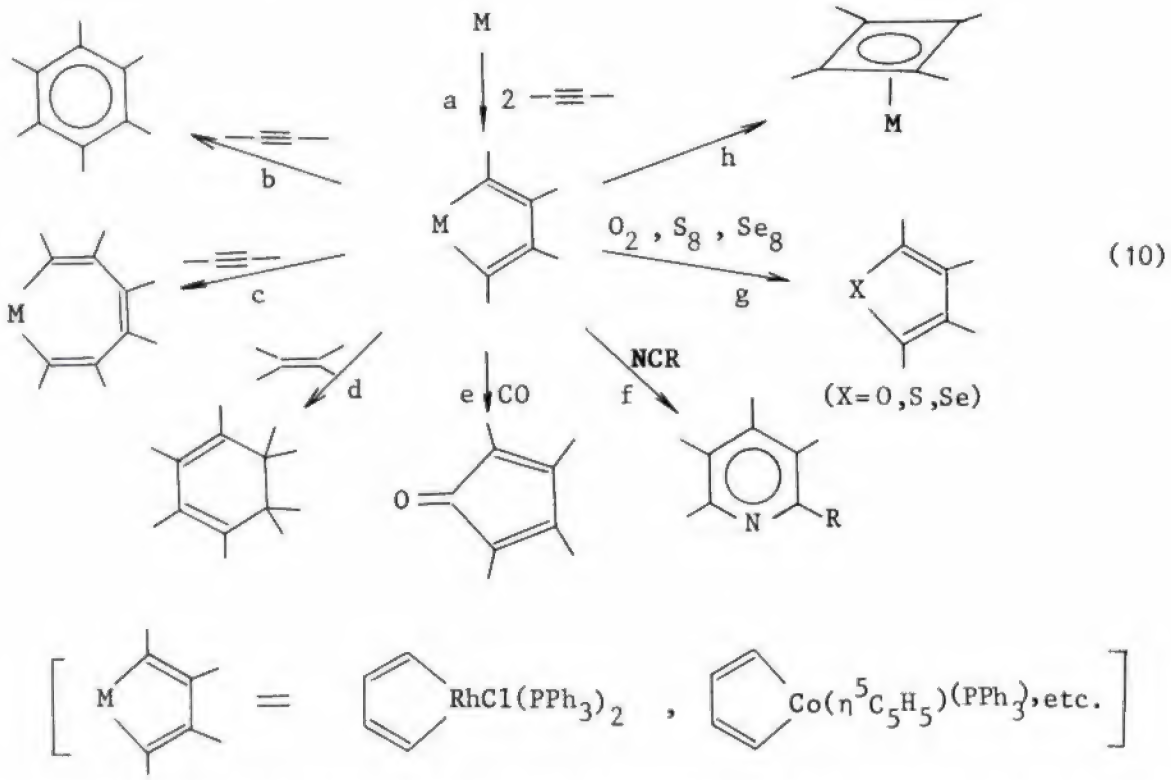
Como exemplo de aplicação com interesse industrial da reacção de inserção do acetileno numa ligação metal-hidrogénio pode mencionar-se a síntese do ácido acrílico e de ésteres acrilatos (CH_2 = CHCOOR) por carboxilação do acetileno (reacção com CO/ROH) catalisada por complexos carbonílicos de níquel. Um mecanismo plausível para esta reacção envolve a adição de uma ligação Ni-H ao acetileno (inserção) com formação da espécie vinílica Ni-CH = CH_2 que, por inserção de CO, gera o ligando acilo Ni-C(O)CH = CH_2 cuja ligação ao centro metálico é quebrada por ataque nucleófilo de ROH, formando-se os produtos CH_2 = CHCOOR[4].

Vejamos, em seguida, alguns exemplos representativos da importância, em síntese, da inserção de alcinos em ligações metal-carbono que podem apresentar carácter simples ou múltiplo.

3.4.2 Inserção na ligação simples metal-carbono Reacções de ciclização e co-ciclização

A reacção de inserção de um alcino numa ligação simples metal-carbono tanto pode envolver um ligando orgânico aniónico doador de um electrão (alquilo, acilo, vinilo, etc.[88-93], conduzindo, por exemplo à for-

mação de olefinas tri-substituídas de interesse em síntese de produtos naturais), como um doador de vários electrões (em geral dois), designadamente as espécies neutras CO, CNR, NCR, olefinas ou os próprios alcinos, com formação de uma variedade de produtos ilustrada pelas reacções (10) de ciclo-oligomerização ou ciclo-cooligomerização que podem ocorrer através do envolvimento de um intermediário metalaciclopentadieno obtido por metalociclização de duas moléculas de alcino activado, com frequência, por um centro metálico d^8-d^{10} do grupo VIII[94-96] (Fe[97], Ru[98], Os[99], Co[100], Rh[101], Ir[102], Ni[103], Pd[104], etc.).



(10)

Outros metalociclos podem estar envolvidos nestas reacções, designadamente do tipo metalaciclopent-2-eno [M—C=C—C—C< , formado na ciclotrimerização de alcinos com alcenos através do acoplamento oxidativo destes ligandos em centros do grupo VIII[105-107] ou VI[108]] ou M—C(O)CH = CHC(O) (postulado intermediário em algumas reacções de acetileno com CO, *e.g.*, na síntese de hidroquinona, $C_6H_4(OH)_2$-*1,4*, catalisada por complexos carbonílicos de ferro ou ruténio, que se revestiu de interesse industrial[4]).

Além disso, a oligomerização de alcinos, que tem vindo a ser objecto de vários artigos de revisão[87, 109-111], em concordância com o seu elevado interesse despertado pelo trabalho pioneiro de Reppe[112] na ciclotetramerização do acetileno a ciclooctatetraeno por um catalisador de níquel, parece poder envolver, por vezes, um mecanismo distinto do da formação de metalaciclopentadieno, no qual ocorre a inserção do alcino numa ligação metal-hidreto, metal-vinilo[113-115] ou metal-cloro (*e.g.*, na oligomerização catalisada por $PdCl_2$[87]). O valor da co-oligomerização de alcinos na síntese de compostos cíclicos é demonstrado, nomeadamente, pela síntese de piridinas por co-ciclização de acetilenos e nitrilos (reacção 10f) que constitui o único processo conhecido de um só passo de preparação selectiva de piridinas 2-substituídas que são as de maior interesse industrial[116].

Embora se tenha mencionado apenas o envolvimento de centros mononucleares em reacções de inserção de alcinos, designadamente as conducentes ao crescimento de cadeias de carbono, estas reacções podem também ocorrer em sistemas polinucleares.

Assim, nos centros de dicrómio e dimolibdénio derivados de $[Cr_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4]$, $[Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_n]$ (n=4 ou 6) e $[Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(CO)_4\ (\mu\text{-}HC\equiv CH)]$ ocorre a coordenação (inserção) sequen-

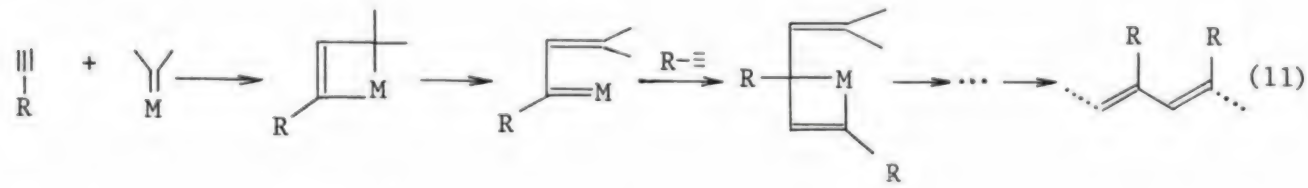
cial de alcinos com formação de cadeias C_4, C_6 e C_8 em ponte sobre os dois metais que permanecem ligados entre si por ligações de multiplicidade variável ao longo do processo[117]. Esta versatilidade electrónica da ligação metal-metal pode ser fundamental em processos catalíticos baseados em sistemas dinucleares, nomeadamente em reacções de ciclização de alcinos, tal como a síntese de Reppe[112] de ciclo-octatetraeno catalisada por certos complexos de níquel em que se admite[118] o envolvimento de dois centros metálicos adjacentes.

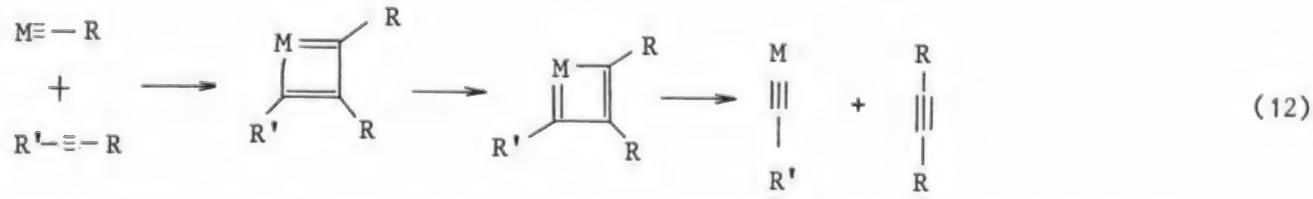
Entre outros exemplos de crescimento, a partir de alcinos, de cadeias carbonadas em centros binucleares pode mencionar-se a ciclotetramerização de ligandos but-2-ino por redução de $[Mo(\eta^5\text{-}C_5H_5)(NCMe)(MeC{\equiv}CMe)_2]BF_4$ com formação de $[Mo_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(MeC_2Me)_4]$ que contém os dois átomos de Mo ligados por uma ligação dupla e apresenta um grupo molibdenaciclononatetraeno coordenado ao segundo átomo de Mo por uma ligação η^3-alílica[119].

A inserção formal de alcinos numa ligação simples metal-carbono pode ocorrer segundo vários tipos de mecanismos (concertado, radicalar, iónico)[95] que podem não excluir a viabilidade de consideração de um processo envolvendo a inserção numa ligação múltipla metal-carbono; assim, quando o ligando orgânico envolvido na inserção apresentar um hidrogénio α, foi sugerida[120] a possibilidade da sua migração para o metal $[M\text{-}CHR_2 \rightarrow M(H)(=CR_2)]$ com formação de um ligando carbeno em cuja ligação dupla ao metal se poderia inserir o alcino.

3.4.3 Inserção na ligação múltipla metal-carbono Polimerização por complexos carbenos e metátese de acetilenos

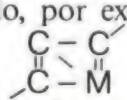
A inserção de alcinos em ligações múltiplas metal-carbono constitui um processo fundamental em várias reacções, designadamente de polimerização por complexos carbenos (equações 11) ou carbinos (que geram intermediários carbénicos reactivos)[121, 122] e em reacções de metátese[123, 124] (equações 12, em que $2R\text{-}{\equiv}\text{-}R' \rightarrow R\text{-}{\equiv}\text{-}R + R'{\equiv}\text{-}R'$).





As primeiras envolvem um intermediário metalaciclobuteno que gera um novo carbeno que pode ser mais activo do que o inicial na metátese de olefinas[125].

A metátese de alcinos, pelo menos nos sistemas homogéneos mais efectivos, é catalisada por complexos carbínicos d^0,[126] *e.g.*, $[W(CR)(OCMe_3)_3]$,[127] e envolve a formação e decomposição de um intermediário metalaciclobutadieno.

Os alcinos terminais não sofrem a reacção de metátese, possivelmente devido à acidez do hidrogénio do carbono β deste intermediário, o qual é eliminado sob a forma protónica permitindo, por exemplo, a coordenação deste carbono ao centro metálico com formação de um ligando η^3 inactivo,  [128].

À semelhança de outras reacções, a inserção de alcinos em ligações múltiplas metal-carbono ocorre não só em complexos mononucleares como em sistemas polinucleares, *e.g.*, na ligação M=C do alquilidino em ponte no complexo $[\{W(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2\}(\mu\text{-}CC_6H_4Me\text{-}4)\{Co(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)\}]$[129].

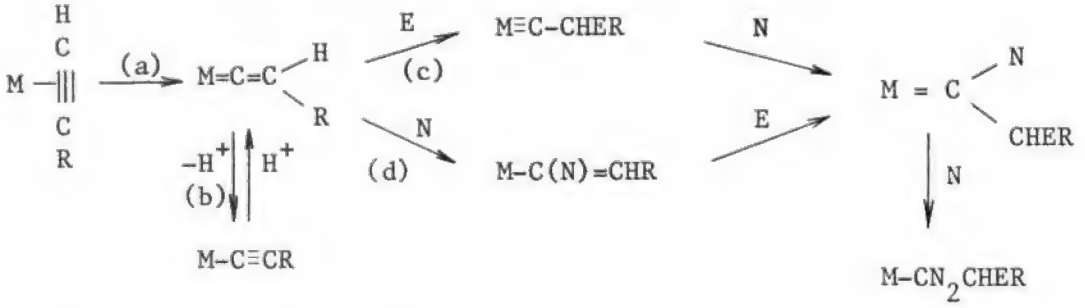
3.5 Reacções de isomerização e de formação de acetiletos (alcinilos)

Nas reacções de acetilenos mencionadas anteriormente decorre a activação da ligação insaturada C≡C que, por via de um ataque electrófilo ou nucleófilo ou como resultado de uma inserção, se distende até ao limite da ruptura completa (ocorrente, por exemplo, na metátese), sendo estabelecidas novas ligações químicas (com o electrófilo, o nucleófilo, o metal, etc.), a expensas da ligação múltipla C≡C.

Porém, a ligação simples C-H de um alcino terminal, ou presente na cadeia carbonada (R) de um alcino, é também susceptível de activação por um centro metálico, com a resultante migração do átomo de hidrogénio para outra posição no ligando ou para o próprio metal. Este comportamento é verificado nas reacções de isomerização e de formação de ligandos acetiletos (alcinilos, M-C≡C-R) mencionadas em seguida.

3.5.1 Migração 1,2 de hidrogénio em acetilenos terminais

Esta reacção, que tem sido mencionada com considerável frequência na literatura recente, constitui uma via preparativa de complexos carbénicos (vinilidénicos) através da conversão, centrada num metal, de um alcino terminal num ligando vinilideno (equação 13a). Este, por sua vez, pode sofrer desprotonação (reacção 13 *b*) por reacção com base, com formação de alcinilo (acetileto) que, por ataque electrófilo, regenera um carbeno — ver adiante. O vinilideno coordenado é susceptível de intervir em reacções típicas de ligandos carbenos (intermediários fundamentais em importantes reacções de síntese orgânica e organometálica): ataque electrófilo na posição β (reacção 13 *c*) ou nucleófilo na posição α (reacção 13 *d*) originando uma variedade de produtos possíveis (carbinos, vinilos, novos carbenos e alquilos)[130-142].



(13)

A migração 1,2 do hidrogénio terminal de um alcino foi já observada numa variedade de centros metálicos, do tipo d^6-ML_5, tais como $[W(CO)_3(dppe)]$[130, 131], $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2]$ (M = Mn[143, 144], Re[145]), $[ReCl(dppe)_2]$[132], $[FeCl(depe)_2]^+$,[146] $[M(\eta^5\text{-}C_5H_5)(PR_3)_2]^+$ (M = Ru,Os)[147, 148] ou do tipo d^8-ML_3, designadamente os grupos catiónicos, em forma de T, $[PtR(PR_3)_2]^+$[68, 149], e os centros neutros $[MCl(PPr^i_3)_2]$ (M = Rh,Ir)[150].

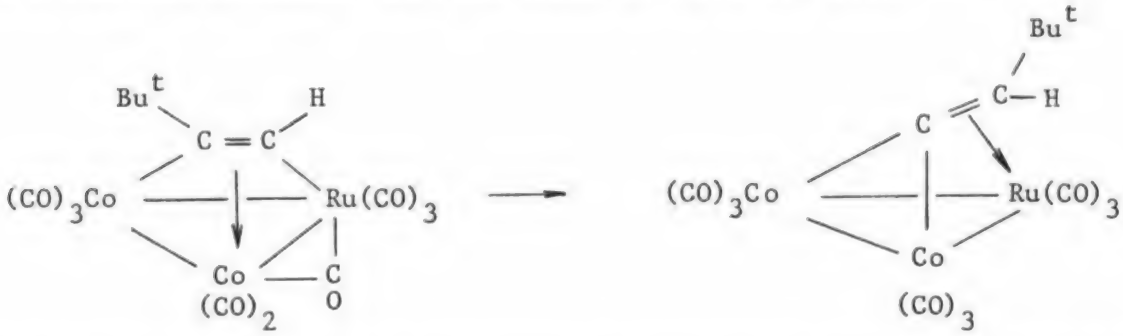
O mecanismo desta transformação nos centros d^6 e catiónicos d^8 foi estudado[151] com cálculos teóricos de Hückel estendidos que indicam um rearranjo di-hapto→mono-hapto na coordenação do alcino, seguido da migração de H(δ+) do hidrogénio α para a posição β do ligando η^1-alcino $[\bar{M}\text{-}C(H)=\overset{+}{C}H)]$. Este mecanismo é análogo ao da isomerização do ciclopropeno protonado, em conformidade com o carácter isolobal do centro metálico e do catião CH_3^+.

Porém, nos centros neutros d^8 acima referidos, possivelmente mais susceptíveis de adição oxidativa, o mecanismo da isomerização ocorre por uma via distinta envolvendo um intermediário acetileto-hidreto, M(H)(C≡CR) formado por adição oxidativa intramolecular do alcino terminal (HC≡CR)[150].

Nestas reacções, o complexo intermediário de alcino nem sempre é isolado ou detectado, provavelmente devido ao efeito desestabilizador da interacção bicêntrica de 4 electrões do tipo da Fig. 1 *c'*, a qual promove a referida isomerização.

A migração 1,2 de hidrogénio num alcino terminal pode também ocorrer em sistemas trinucleares,

e.g., em $[Co_2Ru(CO)_8(\mu\text{-}CO)(\mu_3\text{-}Bu^tC\equiv CH)]$ (em que o acetileno tem orientação paralela a uma ligação Co-Ru e se coordena lateralmente ao outro átomo de Co — Fig. 2*c*)[48]:

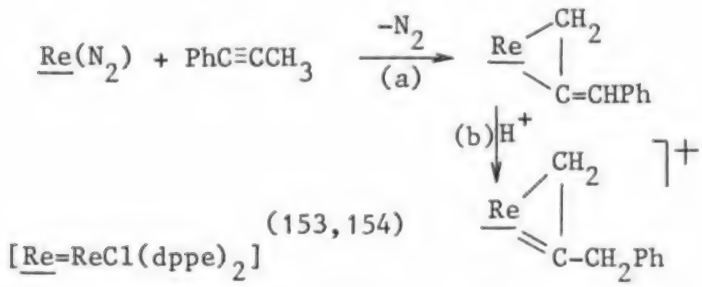


Estudos teóricos[151] sugerem um mecanismo de isomerização envolvendo uma adição oxidativa inicial da ligação C-H a uma ligação metal-metal (formação de um intermediário alcinilo-hidreto).

A reacção inversa, de conversão de um vinilideno em ponte num acetileno, é também conhecida[47] num centro trinuclear de ósmio, $[Os_3(CO)_9(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}AsR_2)(\mu_3\text{-}C{=}CH_2)]$.

3.5.2 Migração 1,3 de hidrogénio

Da migração 1,3 de um átomo de hidrogénio de um grupo adjacente a um carbono da ligação insaturada de um alcino (*e.g.*, $PhC\equiv CCH_3$) resulta a formação de um aleno $[-C\equiv C-C(H)\lessgtr\rightarrow -C(H)=C=C\lessgtr]$. Esta reacção, que se julga estar envolvida na conhecida isomerização de alcinos catalizada por *base*, em sistemas orgânicos[152], foi observada[153] recentemente num centro metálico d^6 de elevada riqueza electrónica (reacção 14*a*), $\{ReCl(dppe)_2\}$, também efectivo na conversão de alcinos terminais em vinilidenos. A promoção destas isomerizações pelo centro de coordenação é induzida, provavelmente, pela interacção desestabilizadora representada na figura 1*c*' (a qual é eliminada através do rearranjo do alcino numa espécie, vinilideno ou aleno, em que a mesma interacção não é possível) e pela tendência dos metais dos grupos à esquerda da tabela periódica para a formação de ligações múltiplas com o carbono.



(14)

O ligando aleno é susceptível de protonação, que ocorre na posição β (em relação ao centro metálico), com formação de η^2-vinilo, sintetizado pela primeira vez através de um ataque electrófilo (reacção 14*b*)[154].

A migração 1,3 de hidrogénio induzida por um centro metálico é uma reacção ainda bastante rara, e os outros escassos exemplos conhecidos envolvem acetilenos electrofílicos (com um substituinte atractor electrónico) nos complexos $[Mn(\eta^5\text{-}C_5H_4CH_3)(CO)_2(RR'CHC\equiv CE)]$ ($E=CO_2Me, CO_2Et$, CHO ou COMe; $R=R'=H$; $R=n\text{-}C_4H_9$, $n\text{-}C_5H_{11}$ ou $n\text{-}C_8H_{17}$, $R'=H$)[155a] e $[Cr\{\eta^6\text{-}C_6H_3Me_2(CH_2)_nOCH_2C\equiv CH\}(CO)_2]$ ($n=1\text{-}3$)[155b] de ligando arenoacetileno. Nos sistemas de Mn(I), em que a referida isomerização é promovida pela base Al_2O_3, o ligando aleno é libertado, com elevado rendimento, por ruptura oxidativa [por Ce(IV) ou Fe(III)] da ligação ao centro metálico, constituindo o processo global um método de síntese de alenos.

3.5.3 Formação de acetiletos e sua reactividade

Os alcinos terminais apresentam um certo carácter ácido e, da sua reacção com um centro metálico, pode ocorrer a formação de um complexo acetileto (alcinilo)-hidreto por inserção formal do metal na ligação C-H do alcino ou por adição oxidativa intramolecular desta espécie (equação 15).

$$M + RC{\equiv}CH \longrightarrow M\overset{H}{\diagup} - C{\equiv}CR \qquad (15)$$

Este comportamento dos alcinos terminais que, por vezes, acompanha ou é intermediário na sua conversão em vinilidenos, já descrita, por migração 1,2 de hidrogénio, e que pode ser promovido pela presença de uma base[156, 157], tem vindo a ser observado em vários sistemas, designadamente nas reacções com *trans*-[ReCl(N_2)(dppe)$_2$] (em que o produto principal é o complexo vinilideno)[132], com *trans*-[ReCl(N_2)(PMe_2Ph)$_4$][158], *trans*-[PtClH(PPh_3)$_2$] (na presença de NEt_2H)[156] e com [$O_3ClOMn(CO)_3L_2$] (L = dppe, bipy; na presença de KOH)[157], com formação de [ReClH(C≡CPh)(dppe)$_2$], [ReCl(C≡CPh)$_2$ (PhC≡CH) (PMe_2Ph)$_2$], *trans*-[PtH(C≡CR) (PPh_3)$_2$] e [Mn(C≡CR) $(CO)_3L_2$], respectivamente.

Como se verifica através de alguns destes exemplos, o complexo final de acetileto pode não apresentar o hidrogénio terminal do alcino o qual foi removido pela acção de uma base ou eliminado da esfera de coordenação por eliminação redutiva (de H_2, HX, etc.).

O ligando acetileto pode também ser derivado de um alcino através de uma via indirecta, nomeadamente por remoção do hidrogénio βde um vinilideno obtido por migração 1,2 do hidrogénio de um alcino terminal, tal como observado na formação de [M(η^5-C_5H_5) (C≡CPh) (PPh_3)$_2$] (M = Ru,Os) por desprotonação de [M(η^5-C_5H_5) (C=CHPh)]$^+$[148].

São também conhecidos complexos de poliacetiletos, *e.g.*, [Cu(C≡CPh)$_3$]$^{2-}$[159] ou de natureza polinuclear, *e.g.*, dos tipos [M(C≡CR)$_n$]$_x$ (n = 1 ou 2)[160], tal como [Cu(C≡CPh) (PMe_3)]$_4$[161], e [$M_3H(CO)_9$[μ_3-C≡C(CR_2)$_n$OH]] [n = 1; R = Me, Ph; M = Ru[162, 163], Os[163]. n = 2, R = H, M = Os[164]] em que o acetileto apresenta simultaneamente uma coordenação terminal σ a um átomo metálico e duas laterais π, perpendiculares, aos outros dois centros metálicos.

Os ligandos acetiletos (alcinilos) são susceptíveis de ataque electrófilo (no átomo de carbono β) ou nucleófilo (no átomo α) e os seus complexos encontram importantes aplicações como catalisadores em reacções de alcinos de interesse industrial[4], apesar do seu possível carácter explosivo.

Assim, no complexo [Os(η^6-C_6H_6) I (C≡CPh) (PPr^i_3)] — obtido por substituição de iodeto por acetileto na reacção de [Os (η^6-C_6H_6) I_2 (PPr^i_3)] com PhC≡CH e $AgPF_6$ — o acetileto sofre *ataque nucleófilo* por BH_4^-, em MeOH, com formação do composto de σ-vinilo [Os (η^6-C_6H_6) H (CH=CHPh) (PPr^i_3)] que, por substituição de hidreto por halogeneto ($X^- = Cl^-, I^-$) seguida de eliminação de HX (através da reacção com Bu^tLi), forma o complexo carbénico [Os (η^6-C_6H_6) (C=CHPh) (PPr^i_3)][165].

A isomerização de [$Os_3H(CO)_9$ (μ_3-CH_2CH_2OH)] em [$Os_3H_2(CO)_9$ (μ_3-C=CCH_2CH_2O)] por ciclização do ligando acetileto ocorre provavelmente por ataque nucleófilo intramolecular do grupo álcool no carbono α[164].

O ataque electrófilo (E) na posição β de um alcinilo conduz à formação de um carbeno (M=C=CER), intermediário versátil em síntese orgânica, como já referido. Como exemplo desta reacção pode mencionar-se a formação dos complexos vinilidenos catiónicos [Fe (η^5-C_5H_5) (C=CHPh) (CO) (PPh_3)] [BF_4][136] e [M (η^5-C_5H_5) (C=CRR') (PPh_3)$_2$]$^+$ (M = Ru,Os)[148] por protonação (R' = H) ou por alquilação (R' = Me,Et) dos compostos alcinilos correspondentes.

O ligando alcinilo mais simples, M-C≡CH, apresenta carácter ácido e pela remoção protónica por interacção com um segundo centro metálico, em presença de uma base, foi possível obter os primeiros exemplos de complexos do grupo VIII com um alcinodiilo (etinodiilo) em ponte: [(PMe_3)$_2$ ClM-C≡C-MCl (PMe_3)$_2$] (M = Pd,Pt) formados por reacção de [M(C≡CH)$_2$ (PMe_3)$_2$] com [MCl_2 (PMe_3)$_2$] na presença de CuCl e $HNEt_2$[166].

Como exemplos de *reacções catalisadas por compostos de acetiletos* e com interesse comercial podem mencionar-se a adição da ligação C-H do acetileno a aldeídos ou cetonas (com formação, a partir do aldeído, de butinodiol, $HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$, que, por hidrogenação, forma butanodiol usado na preparação de tetra-hidrofurano) e a síntese do cloropreno ($CH_2{=}CHCl{=}CH_2$, monómero na síntese de borracha de neopreno, obtido por dimerização do acetileno a vinilacetileno, $CH_2{=}CHC{\equiv}CH$, seguida da adição de HCl), recorrendo, como catalisadores, a acetiletos de cobre. O mesmo tipo de catalisadores pode ser aplicado no acoplamento oxidativo de alcinos terminais a dialcinos ($RC{\equiv}C\text{-}C{\equiv}CR$), reacção que, no entanto, não é utilizada comercialmente[4].

Foram ainda propostos intermediários activos de acetileto-hidreto em reacções catalíticas de oligomerização linear de alcinos terminais[95, 167].

4. Comentários finais

Em consequência, sobretudo, da elevada energia requerida na produção do acetileno, a sua aplicação em síntese orgância industrial, fluorescente desde fins da primeira década até meados deste século ("era" do acetileno), é, na actualidade, favorecida economicamente em relação ao uso de matérias-primas alternativas (principalmente olefinas de baixo peso molecular) apenas em circunstâncias especiais, ocorrentes, por exemplo, na África do Sul e em zonas da Europa Oriental, em que a energia ou o carvão são particularmente baratos ou a política de independência económica em relação ao exterior assim o exige.

Porém, o interesse económico do acetileno pode aumentar de novo uma vez que é obtido, como produto secundário, na produção de olefinas de baixo peso molecular, por "cracking" de fracções pesadas do petróleo.

Além disso, processos recentes na investigação da química de coordenação dos acetilenos têm conduzido a várias descobertas traduzidas, designadamente, por: — novas formas estruturais e electrónicas de coordenação destes substratos (manifestadas, por exemplo, através de uma tricotomia do seu carácter doador electrónico), em complexos mono- ou poli-nucleares; — novos tipos de centros metálicos activadores, *e.g.*, de carácter polinuclear (em que o acetileno é activado simultaneamente por mais do que um metal), de elevada riqueza electrónica (promotora de novas reacções de isomerização) ou, em contraste, pobres do ponto de vista electrónico com metais (d^0) no estado de oxidação máximo (*e.g.*, catalisadores da metátese); — novas formas de activação dos acetilenos correspondentes, *e.g.*, a reacções de metátese e de isomerização por migração de hidrogénio e à co-ciclização com outras espécies de interesse industrial, tais como monóxido e dióxido de carbono e olefinas; — novas interpretações mecanísticas de processos reaccionais.

Dos novos desenvolvimentos, acima referidos, no estudo da activação dos acetilenos por centros metálicos e da elevada versatilidade coordenativa e reaccional destes substratos resulta a sua aplicação vantajosa, relativamente a outras matérias-primas, como olefinas, em sínteses específicas de compostos (*e.g.*, piridinas 2-substituídas, de obtenção difícil ou complexa por outras vias), com potencial aplicação industrial, podendo ainda assistir-se a um ressurgimento de processos industriais obsoletos (tal como a hidrocianação).

Deste modo, a investigação recente tem aberto novas perspectivas de aplicação, em síntese química, dos acetilenos, que, à luz de novas interpretações da activação por centros metálicos, estão a ser exploradas com um entusiasmo crescente em numerosos laboratórios de investigação.

Lista de abreviaturas

COD = ciclooctadieno. bipy = 2,2'-dipiridina. Bu^t = *t*-butilo, CMe_3. depe = $Et_2PCH_2CH_2PEt_2$. dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$. Et = etilo, C_2H_5. M = metal ou centro metálico de coordenação. Me = metilo, CH_3. N = número de electrões doados formalmente por um alcino. Ph = fenilo, C_6H_5. Pr^i = *iso*-propilo, $CHMe_2$. R,R',R^1,R^2 = alquilo ou arilo.

REFERÊNCIAS

1. C.A. Heaton, ed., "An Introduction to Industrial Chemistry", Leonard Hill, 1984.
2. A.L. Waddams, "Chemicals from Petroleum", John Murray, 4.ª ed., 1978.
3. P. Wiseman, "An Introduction to Industrial Organic Chemistry", Applied Science Publishers, 2.ª ed., 1979.
4. G.W. Parshall "Homogeneous Catalysis", John Wiley & Sons, New York, 1980.
5. W.R. Jackson, P. Perlmutter, *Chem. Brit.*, 1986, *22*, 338 e referências aí citadas.
6. T. Funabiki, Y. Yamazaki, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1979, 1110; T. Funabiki, Y. Yamazaki, K. Tarama, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1978, 63.
7. M.L. Listemann, R.R. Schrock, *Organometallics*, 1985, *4*, 74.
8. M.H. Chisholm, K. Folting, D.M. Hoffman, J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, *106*, 6794; F.A. Cotton, W. Schwotzer, E.S. Shamshoum, *Organometallics*, 1983, *2*, 1167, 1340.
9. R.B. King, *Inorg. Chem.*, 1968, 1044.
10. J.P. Collman, J.W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, *89*, 844.
11. M.H. Chisholm, H.C. Clark, *Inorg. Chem.*, 1971, *10*, 2557.
12. B.E. Mann, B.L. Shaw, N.I. Tucker, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 2667.
13. G.R. Davies, W. Hewertson, R.H.B. Mais, P.G. Owston, C.G. Patel, *J. Chem. Soc.A*, 1970, 1873.
14. J.O. Glanville, J.M. Stewart, S.O. Grim, *J. Organometal. Chem.*, 1967, *7*, P9.
15. M.A. Bennett, *J. Organometal. Chem.*, 1986, *300*, 7 e referências aí citadas.
16. K.A. Mead, H. Morgan, P. Woodward, *J.C.S. Dalton*, 1983, 271.
17. M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Kido, K. Tatsumi, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Chem.*, 1983, *22*, 2416.
18. K. Tatsumi, R. Hoffmann, J.L. Templeton, *Inorg. Chem.*, 1982, *21*, 466.
19. J.L. Templeton, P.B. Winston, B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *103*, 7713.
20. E.A. Robinson, *J.C.S. Dalton*, 1981, 2373.
21. A. De Cian, J. Colin, M. Schappacher, L. Richard, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *103*, 1850.
22. J.A.K. Howard, R.F.D. Stansfield, P. Woodward, *J.C.S. Dalton*, 1976, 246.
23. S.R. Allen, P.K. Baker, S.G. Barnes, M. Green, L. Trollope, L.M.-Muir, K.W. Muir, *J.C.S. Dalton*, 1981, 873.
24. R. Ricard, R. Weiss, W.E. Newton, G.J.J. Chen, J.W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, *100*, 1318.
25. B. Capelle, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, *105*, 4662.
26. J.L. Templeton, B.C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, *102*, 2188.
27. J.L. Davidson, G. Vasapollo, *J.C.S. Dalton*, 1985, 2239.
28. H.G. Alt, H.I. Hayen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1983, *22*, 1008.
29. F.A. Cotton, W.T. Hall, *Inorg. Chem.*, 1980, *19*, 2354.
30. W.I. Bailey, M.H. Chisholm, F.A. Cotton , L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, *100*, 5764.
    W.I. Bailey, D.M. Collins. F.A. Cotton, *J. Organomtal. Chem.*, 1977, *135*, C53.
    W.I. Bailey, F.A. Cotton, J.D. Jamerson, J.R. Kolb, *J. Organometal. Chem.*, 1976, *121*, C23.
31. F.A. Cotton, J.D. Jamerson, B.R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, *98*, 1774.
32. W.G. Sly, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, *81*, 18.
33. M.A. Bennett, R.N. Johnson, G.B. Robertson, T.W. Turney, P.O. Whimp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, *94*, 6540; *Inorg. Chem.*, 1976, *15*, 97.
34. M. Angoletta, P.L. Bellon, F. Demartin, M.J. Sansoni, *J. Organometal. Chem.*, 1981, *208*, C12.
35. V.W. Day, S.S.A.-Meguid, S. Dabestani, M.G. Thomas, W.R. Pretzer, E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, *98*, 8289;
    E.L. Muetterties, W.R. Pretzer, M.G. Thomas, B.F. Beier, D.L. Thorn, V.W. Day, A.B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, *100*, 2090.
36. M. Green, D.M. Grove, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1976, 759.
37. M.J. Bennett, W.A.G. Graham, R.P. Stewart, R.M. Tuggle, *Inorg. Chem.*, 1973, *12*, 2944.
38. M. Cowie, R.S. Dickson, *Inorg. Chem.*, 1981, *20*, 2682.
39. M.D. Rausch, R.G. Gastinger, S.A. Gardner, R.K. Brown, J.S. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, *99*, 7870.
40. A.L. Blach, C.L. Lee, C.H. Lindsay, M.M. Olmstead, *J. Organometal. Chem*, 1979, *177*, C22.
41. Y. Koie, S. Shinoda, Y. Saito, B.J. Fitzgerald, C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 1980, *19*, 770.
42. C.G. Gilmore, P.J. Woodward, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1971, 1233.
43. D.M. Hoffman, R. Hoffmann, C.R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, *104*, 3858.
44. N.M. Boag, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone, H. Wadepohl, *J.C.S. Dalton*, 1981, 862.
45. F.L. Bowden, A.B.P. Lever, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 1968, *3*, 227.
46. A.J. Deeming, P.J. Manning, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 1982 *A308*, 59; S. Aime, A.J. Deeming, *J.C.S. Dalton*, 1983, 1807.
47. C.J. Cooksey, A.J. Deeming, J.P. Rothwell, *J.C.S. Dalton*, 1981, 1718.
48. E. Roland, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Cat.*, 1983, *21*, 233; W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, *23*, 141.
49. L. Busetto, J.C. Jeffery, R.M. Mills, F.G.A. Stone, M.J. Went, P. Woodward, *J.C.S. Dalton*, 1983, 101;
    L. Busetto, M. Green, B. Hessner, J.A.K. Howard, J.C. Jeffery, F.G.A. Stone, *J.C.S. Dalton*, 1983, 519.
50. K.M. Nicholas, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 3475;
    R.S. Dickson, P.J. Fraser, *Adv. Organometal. Chem.*, 1974, *12*, 323.
51. K.M. Nicholas, M. Mulvaney, M. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, *102*, 2508;
    H.D. Hodes, K.M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4349;
    R.F. LockWood, K.M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4163.
52. R.D.W. Kemmitt, D.I. Nichols, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 1577.
53. D.M. Barlex, R.D.W. Kemmitt, G.W. Littlecott, *Chem. Comm*, 1969, 613;
    P.B. Tripathy, D.M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, *92*, 3825.
54. B.E. Mann, B.L. Shaw, N.I. Tucker, *Chem. Comm.*, 1970, 1333.
55. C.W. Bird, "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis", Academic Press, New York, 1967.
56. R.F. Heck, "Mechanisms of Inorganic Reactions", *in* "Advances in Chemistry Series", N.º 49, American Chem. Soc., 1964.

57. H.C. Clark, A.B. Goel, *J. Orgonometal. Chem.*, 1980, *190*, C51.
58. A.J.L. Pombeiro, *in* "New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation", Cap. 10, J. Chatt, L.M.C. Pina, R.L. Richards, eds., Academic Press, 1980.
59. A.J.L. Pombeiro, *Rev. Port. Quím.*, 1984, *26*, 30.
60. P. Sobota, B.J.-Trzebiatowska, *J. Organometal. Chem.*. 1977, *131*, 341.
61. A.E. Shilov, *in* "New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation", Cap. 5, J. Chatt, L.M.C. Pina, R.L. Richards, eds., Academic Press, 1980.
62. B.K. Burgess, *in* "Molybdenum Enzymes", Cap. 4, T.G. Spiro, ed., John Wiley & Sons, 1985;
C.L. Masterson, P.M. Murphy, *in* "Recent Advances in Biological Nitrogen Fixation", Cap. 2, N.S.S. Rao, ed., Edward Arnold Ltd., 1980.
63. K. Tanaka, M. Honjo, T. Tanaka, *J. Inorg. Biochem.*, 1984, *22*, 187.
64. K. Tanaka, Y. Imasaka, M. Tanaka, M. Honjo, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, *104*, 4258.
65. N.M. Boag, M. Green, F.G.A. Stone, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1980, 1281.
66. R.S. Dickson, C. Mok, G. Pain, *J. Organometal. Chem.*, 1979, *166*, 385;
R.S. Dickson, S.H. Johnson, H.P. Kirsch, D.J. Lloyd, *Acta Crystallogr, Sect. B*, 1977, *B33*, 2057
67. D.M. Barlex, R.D.W. Kemmitt, G.W. Littlecott, *Chem. Comm.*, 1971, 199.
68. M.H. Chisholm, H.C. Clark. *Accounts Chem. Res.*, 1973, 6, 202.
69. D.L. Reger, P.J. McElligott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, *102*, 5924;
D.L. Reger, C.J. Coleman, P.J. McElligot, *J. Organometal. Chem.*, 1979, *171*, 73.
70. S.R. Allen, R.G. Beevor, M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen, I.D. Williams, *J.C.S. Dalton*, 1985, 435;
M. Green, *J. Organometal. Chem.*, 1986, *300*, 93 e referências aí citadas.
71. S.R. Allen, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Williams, *J.C.S. Chem, Comm.*, 1982, 826.
72. M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *103*, 1267.
73. R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Williams, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1983, 673.
74. L. Carlton, J.L. Davidson, J.C. Miller, K.W. Muir, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1984, 11.
75. J.L. Davidson, I.E.P. Murray, P.N. Preston, M.V. Russo, *J.C.S. Dalton.*, 1983, 1783.
76. J.L. Davidson, W.F. Wilson, K.W. Muir, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1985, 460.
77. J.L. Davidson, G. Vasapollo, L.M.-Muir, K.W. Muir, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1982, 1025.
78. J.L. Davidson, I.E.P. Murray, P.N. Preston, M.V. Russo, *J.C.S. Dalton.*, 1983, 1783;
J.L. Davidson, I.E.P. Murray, P.N. Preston, M.V. Russo, L.M.-Muir, K.W. Muir, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1981, 1059.
79. J.L. Davidson, W.F. Wilson, L.M.-Muir, K.W. Muir, *J. Organometal. Chem.*, 1983, *254*, C6.
80. J.L. Davidson, M. Shiralion, L.M.-Muir, K.W. Muir, *J.C.S. Dalton.*, 1984, 2167 e referências aí citadas;
J.L. Davidson, L. Carlton, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1984, 964.
81. B.L. Booth, A.D. Lloyd, *J. Organometal. Chem.*, 1972, *35*, 195;
J.A. Labinger, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, *97*, 1596.
82. P.M. Treichel, D.C. Molzahan, *Inorg. Chim. Acta*, 1976, *36*, 267.
83. J. Schwartz, D.W. Hart, J.L. Holden, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, *94*, 9269.
84. H.C. Clark, P.L. Fiess, C.S. Wong, *Can. J. Chem.*, 1977, *55*, 177;
T.G. Attig, H.C. Clark, C.S. Wong, *ibid*, 1977, *55*, 189 e referências aí citadas.
85. T.R. Halbert, W.-H. Pan, E.I. Stiefel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, *105*, 5477.
86. E. Lindner, F. Bouachir, W. Hiller, *J. Organometal. Chem.*, 1981, *210*, C37.
87. P.M. Maitlis, *Accounts Chem. Res.*, 1976, *9*, 93.
88. H.C. Clark, K. von Werner, *J. Organometal. Chem.*, 1975, *101*, 347;
H.C. Clark, C.R.C. Milne, C.S. Wong, *J. Organometal. Chem.*, 1977, *136*, 265.
89. S.J. Tremont, R.G. Bergman, *J. Organometal. Chem.*, 1977, *140*, C12.
90. M. Bottrill, M. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, *99*, 5795.
91. J.L. Davidson, M. Green, D.W.A. Sharp, F.G.A. Stone, A.J. Welch, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1974, 706.
92. J.M. Huggins, R.O. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *103*, 3002.
93. H.G. Alt, H.I. Hayen, H.P. Klein, U. Thewalt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, *23*, 809.
94. K.M. Nicholas, M.O. Nestle, D. Seyferth, *in* "Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis", Cap. 1, H. Alper, ed., Academic Press, 1978.
95. S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organometal. Chem.*, 1976, *14*, 245.
96. R.F. Heck, "Organotransition Metal Chemistry", Academic Press, 1974.
97. W. Hubel, *in* "Organic Synthesis *via* Metal carbonyls", I. Wender, P. Pino, eds., Vol. 1, Wiley Interscience, 1968.
98. R. Burt, M. Cooke, M. Green, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 2891;
C.J. Sears, F.G.A. Stone, *J. Organometal Chem.*, 1968, *11*, 644.
99. R.P. Ferrais, G. Gervasio, *J.C.S. Dalton*, 1974, 1813.
100. R.S. Dickson, P.J. Fraser, *Adv. Organometal. Chem.*, 1973, *12*, 323;
Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Chem. Comm.*, 1973, 280.
101. B. Clarke, M. Green, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 951;
J.W. Kang, R.F. Childs, P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, *92*, 721;
L.R. Brateman, P.M. Maitlis, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, *91*, 7292;
J.P. Collman, J.W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, *89*, 844.
102. J.P. Collman, J.W. Kang, W.F. Little, M.F. Sullivan, *Inorg. Chem.*, 1968, *7*, 1298.
103. H.H. Zeiss, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, *81*, 6090.
104. K. Moseley, P.M. Maitlis, *J.C.S. Dalton*, 1974, 169;
T. Ito, S. Hasegawa, T. Takahashi, Y. Ishii, 1972, 629;
D.M. Roe, C. Calvo, M. Krishnamachari, K. Moseley, P.M. Maitlis, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1973, 436.
105. Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, *101*, 1123.
106. P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart, P. Woodward, *J.C.S. Dalton*, 1980, 962.
107. L.D. Brown, K. Itoh, H. Susuki, K. Hirai, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, *100*, 8232.

108. S.R. Allen, M. Green, G. Moran, A.G. Orpen, G.E. Taylor, *J.C.S. Dalton.*, 1984, 441.
109. W. Kleim, A. Behr, M. Röper, *in* "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. *8*, Cap. 52 (p. 371), G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, eds., Pergamon Press, 1982.
110. P.W. Jolly, *ibid.*, Cap. 56.3 (p. 649).
111. L.P. Yur'eva, *Russ. Chem. Rev.*, 1974, *43*, 95.
112. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1948, *560*, 1.
113. H.E. Hosseini, J.F. Nixon, J.S. Poland, *J. Organometal. Chem.*, 1979, *164*, 107.
114. J.M. Huggins, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, *101*, 4410.
115. J.L. Davidson, M. Green, F.G.A. Stone, A.J. Welch, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1975, 286.
116. H. Bönnemann, W. Brijoux, "The Cobalt-Catalyzed Synthesis of Pyridine and its Derivatives", *in* "Aspects of Homogeneous Catalysis", R. Ugo, ed., D. Reidel Publ. Co., Vol. *5*, p. 75, 1984.
117. S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter, P. Woodward, *J.C.S. Dalton*, 1982, 173.
118. G. Wilke, *Pure Appl. Chem.*, 1978, *50*, 677.
119. M. Green, N.C. Norman, A.G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *103*, 1269.
120. J.M. Huggins, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *103*, 3002.
121. T.J. Katz, T.H. Ho, N.-Y. Shih, Y.-C. Ying, V.I.W. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, *106*, 2659.
122. T.J. Katz, S.J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, *102*, 422;
T. Masuda, N. Sasaki, T. Higashimura, *Macromolecules*, 1975, *8*, 717.
123. R.R. Schrock, *J. Organometal. Chem.*, 1986, *300*, 249 e referências aí citadas;
M. Green, *Transition Met. Chem.*, 1985, *10*, 199 e referências aí citadas.
124. A.J.L. Pombeiro, Simpósio de Química Orgânica, Coimbra, 1981, em publicação e referências aí citadas.
125. T.J. Katz, S.J. Lee, M. Nair, E.B. Savage, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, *102*, 7942 e 7944.
126. L.G. McCullough, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, *106*, 4067.
127. J.H. Wengrovius, J. Sancho, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, *103*, 3932;
J. Sancho, RR. Schrock, *J. Mol. Catal.*, 1982, *15*, 75.
128. L.G. McCullough, M.L. Listemann, R.R. Schrock, M.R. Churchill, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, *105*, 6729.
129. J.C. Jeffery, I. Moore, R. Razay, F.G.A. Stone, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1981, 1255.
130. K.R. Birdwhistell, T.L. TOnker, J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, *107*, 4474.
131. K.R. Birdwhistell, S.J.N. Burgmayer, J.L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, *105*, 7789.
132. A.J.L. Pombeiro, J.C. Jeffery, C.J. Pickett, R.L. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 1984, *277*, C7.
133. A. Mayr, K.C. Schaefer, E.Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, *106*, 1517.
134. R.G. Beevor, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Williams, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1983, 673.
135. M. Bottrill, M. Green, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, *99*, 5795.
136. A. Davison, J.P. Solar, *J. Organometal. Chem.*, 1978, *155*, C8.
137. A. Davison, J.P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, *102*, 2455.
138. B.E.B.-Lussier, M.R. Churchill, R.P. Hughes, A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1982, *1*, 628.
139. G. Consiglio, F. Morandini, G. Giani, A. Sironi, *XII Int. Conf. Organometal. Chem.*, Viena, 1985, 348.
140. A.J.L. Pombeiro, resultados ainda não publicados.
141. A. Wong, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, *104*, 4948.
142. B.E.B.-Lussier, R.P. Hughes, *Organometalics*, 1982, *1*, 635.
143. A.N. Nesmeyanov, G.G. Aleksandrov, A.B. Antonova, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, *J. Organometal. Chem.*, 1976, *110*, C36.
144. A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin, N.S. Obezyuk, *ibid*, 1977, *137*, 55.
145. N.E. Kolobova, A.B. Antonova, O.M. Khitrova, M.Y. Antipin, Yu. T. Struchkov, *ibid*, 1977, *137*, 69.
146. J.M. Bellerby, M.J. Mays, *J. Organometal. Chem.*, 1976, *117*, C21.
147. M.I. Bruce, R.C. Wallis, *J. Organometal. Chem.*, 1978, *161*, C1.
148. M.I. Bruce, R.C. Wallis, *Aust. J. Chem.*, 1979, *32*, 1471.
149. M.H. Chisholm, H.C. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, *94*, 1532;
M.H. Chisholm, *Platinum Met. Rev.*, 1975, *19*, 100.
150. F.J.G. Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1985, *24*, 406.
151. J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 1985, *68*, 1461.
152. F. Thèron, M. Verny, R. Vessiere, *in* "The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond", S. Patai, ed., Wiley-Interscience, 1978, Cap. 10;
R.J. Bushby, *Quart. Rev.*, 1970, *24*, 585.
153. D.L. Hughes, A.J.L. Pombeiro, C.J. Pickett, R.L. Richards, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1984, 992.
154. A.J.L. Pombeiro, D.L. Hughes, R.L. Richards, J. Silvestre, R. Hoffmann, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1986, 1125.
155. (a) M.F.-Neumann, F. Brion, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979, *18*, 688.
(b) V.V. Krivykh, E.S. Taits, M.I. Rybinskaya, *XII Intern. Conf. Organometal. Chem.*, Viena, 1985, 102.
156. A. Furlani, S. Licoccia, M.V. Russo, A.C. Villa, C. Guastini, *J.C.S. Dalton* , 1982, 2449.
157. G.A. Carried, V. Riera, D. Miguel, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Organometal. Chem.*, 1984, *272*, C17.
158. A.J.L. Pombeiro, C.J. Pickett, R.L. Richards, *XII Intern. Conf. Organometal. Chem.*, Viena, Áustria, 1985, 513.
159. R. Nast, W. Pfab, *Chem. Ber.*, 1956, *89*, 415.
160. R. Nast, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, *47*, 89.
161. P.W.R. Corfield, H.M.M. Shearer, *Acta Cryst.*, 1966, *21*, 957;
A.M. Sladkov, L. Yu. Ukhin, *Russ. Chem. Rev.*, 1968, *37*, 748.
162. S. Erner, R. Karpelus, S. Miura, E. Rosenberg, A. Tiripicchio, A.M.M. Landredi, *J. Organometal. Chem.*, 1980, *187*, 81.
163. S. Aime, A.J. Deeming, *J.C.S. Dalton*, 1981, 828.
164. S. Aime, A.J. Deeming, *J.C.S. Dalton*, 1983, 1807.
165. R. Weinand, H. Werner, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1985, 1145.
166. H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, K. Sonogashira, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1985, 1220.
167. L.S. Meriwether, E.C. Colthup, G.W. Kennerly, R.N. Reusch, *J. Org. Chem.*, 1961, *26*, 5155;
L.S. Meriwether, M.F. Leto, E.C. Colthup, G.W. Kennerly, *ibid*, 1962, *27*, 3930.

FUSÃO NUCLEAR CONTROLADA: A ENERGIA DO SÉCULO XXI

José Tito Mendonça*

RESUMO — Este artigo pretende ser uma introdução à problemática da Fusão Nuclear Controlada, e do seu impacto científico e tecnológico. Faremos um pequeno esboço histórico da investigação sobre a Fusão, indicaremos quais os problemas que sucessivamente têm sido enfrentados pelos investigadores nesta área, descreveremos os principais tipos de experiências e falaremos de alguns dos resultados mais recentes.

1. INTRODUÇÃO

Para compreender a importância da Fusão Nuclear Controlada é preciso pensar na energia do século XXI. Independentemente dos modelos de sociedade, uma Humanidade mais populosa do que a actual vai exigir grandes recursos energéticos. Quais são as opções energéticas para o próximo século?

A escolha não é muito vasta. Em primeiro lugar, temos os combustíveis fósseis, cuja queima já hoje em dia produz um impacto considerável sobre o ambiente, como o atestam, em particular, as chuvas ácidas. A sua utilização crescente pode conduzir, no próximo século, a modificações climatéricas importantes, através do aquecimento progressivo da atmosfera por efeito de estufa, associado à libertação contínua de CO_2.

Temos, em seguida, a energia de Cisão ou Fissão Nuclear, que é usada nas centrais nucleares actuais. Depois de inúmeros acidentes mais ou menos graves, e sobretudo, depois de um acidente tão grave como o da central de Chernobyl, não é mais possível fechar os ouvidos às críticas que especialistas e movimentos ecológicos de todo o mundo têm feito, desde há muitos anos, à segurança das centrais nucleares. Para além deste perigo imediato de acidentes, existe ainda o problema do armazenamento prolongado dos resíduos rádio-activos.

Dir-se-ia que todo o programa nuclear mundial foi estabelecido com um desprezo quase total pela segurança e pelo futuro das populações, para benefício de poderosos interesses económicos. O resultado é uma descrença generalizada na energia nuclear, e uma diminuição progressiva dos programas nucleares nos países mais desenvolvidos.

Temos depois a energia solar e todas as formas de energia dita renovável. Elas poderão vir a produzir uma fracção significativa, mas nunca a totalidade, da energia do futuro. Apesar da reconhecida inocência da energia solar, em termos de impacto sobre o ambiente, é preciso não esquecer que o seu aproveitamento intensivo obriga a ocupar vastas áreas do território, entrando assim, em competição com as necessidades crescentes de exploração agrícola.

Resta, por fim, a Fusão Nuclear Controlada, que corresponderia a uma reabilitação do nuclear, ou melhor dizendo, a uma forma mais limpa de energia nuclear. Ao contrário das centrais nucleares actuais, que utilizam a energia produzida por Cisão de núcleos atómicos pesados, como os do Urânio ou do Plutónio, as futuras centrais de Fusão vão aproveitar a energia que se liberta da Fusão de núcleos leves de Deutério ou Trítio, que são dois isótopos do Hidrogénio.

O combustível necessário para alimentar as centrais de Fusão (essencialmente constituído por Deutério e por Lítio) encontra-se em quantidades quase inesgotáveis sobre a Terra, podendo servir como fonte de energia para muitos milhares de anos. Por outro lado, os estudos preliminares de impacto sobre o ambiente, mostram que uma central de Fusão poderá ser ainda menos poluente, de um ponto de vista rádio-activo e térmico, do que as centrais térmicas a carvão, de igual potência.

Mas, para podermos vir a fruir das vantagens da Fusão, é necessário ainda vencer grandes obstáculos cien-

* Professor Catedrático do IST, representante de Portugal na Comissão Consultiva do Programa de Fusão da Comunidade Europeia, membro do JET Council.

Original recebido para publicação em 1/10/86.

tíficos e tecnológicos. Por isso, a energia de Fusão, antes de ser uma promessa, começa por ser um desafio. Por todo o mundo, grandes programas de investigação têm sido lançados para controlar a energia da Fusão Nuclear. Com a recente entrada de Portugal na Comunidade Europeia, também nós temos a possibilidade de participar este desafio da Ciência e da Engenharia, e de colaborar nas grandes experiências de Fusão europeias. A maior dentre elas tem o nome de JET (Joint European Torus) e foi construída em Culham, Inglaterra.

O objectivo deste pequeno artigo é o de dar uma ideia da história e das motivações da investigação no domínio da Fusão e, eventualmente, despertar o interesse dos jovens engenheiros e cientistas portugueses.

2. HISTÓRIA DA FUSÃO

Já em finais do século passado, Helmoltz tinha procurado encontrar a origem da grande quantidade de energia emitida pelo Sol, calculando primeiro a energia libertada por combustão química e depois a energia gravitacional. No entanto, os valores obtidos eram demasiado pequenos para explicar a idade do sistema solar. É por volta de 1920 que o Sol e as estrelas passam a ser encarados como reactores naturais de Fusão Nuclear. No seu interior, os núcleos atómicos leves como os do Hidrogénio, o Deutério ou o Hélio, juntam-se através de reacções nucleares de Fusão, dando origem a núcleos mais pesados e libertando uma considerável quantidade de energia. Algum tempo mais tarde, 1934, a reacção de Fusão entre dois núcleos é observada pela primeira vez no Laboratório Rutherford da Universidade de Cambridge.

A primeira ideia de construir um reactor nuclear de Fusão, utilizando confinamento magnético, foi formulada por Fermi e Teller nos Estados Unidos, e por Sakharov e Tamm na União Soviética, durante a Segunda Grande Guerra. Mas são as aplicações militares da energia de Fusão que tomam a dianteira, culminando com o rebentamento da primeira "Bomba H" em 1952. Este avanço das aplicações militares sobre as aplicações civis, que muitas vezes lhes servem de pretexto, pode explicar-se pelo Segundo Princípio da Termodinâmica, associado com outros princípios menos dignos da natureza humana.

Durante alguns anos a investigação sobre Fusão Nuclear manteve-se secreta e só em 1958 é que ela é desclassificada, dando origem à publicação de grande número de resultados importantes. Surgem então as várias ideias de confinamento magnético, associadas a experiências com nomes bizarros como Stellarator, máquina "pinch" ou espelho magnético.

Dez anos mais tarde, em 1968, dá-se uma outra viragem importante na investigação sobre Fusão, com a apresentação feita por Artzimovich na Conferência Internacional de Novosibirzk, dos resultados obtidos numa nova experiência designada por Tokamak. Alguma reserva com que estes resultados foram inicialmente acolhidos cedeu o lugar a um grande entusiasmo, quando uma equipa inglesa do Laboratório de Culham foi à União Soviética efectuar medidas sobre o Tokamak T-3 e confirmou os resultados apresentados por Artsimovich.

Entramos assim, na era dos Tokamaks. Todos os grandes laboratórios mundiais trabalhando no domínio da Fusão se precipitaram sobre este novo tipo de experiência, deixando os outros na obscuridade. Nem mesmo o aparecimento em 1970 da ideia de Fusão Rápida, usando lasers de grande potência, veio retirar o favoritismo dos Tokamaks na corrida para um reactor nuclear de Fusão. Neste momento, para além de inúmeros Tokamaks de pequena e média dimensão, existem três grandes experiências deste tipo: o JET, experiência europeia instalada em Inglaterra e à qual Portugal se associou muito recentemente, o TFTR da Universidade de Princeton, nos Estados Unidos, eo JT-60 no Japão. Também a União Soviética tem anunciada, em fase de construção, uma experiência de dimensões análogas, o T-15. Estas experiências poderão aproximar-se, ou mesmo atingir, a ignição, que corresponde à produção de uma quantidade de energia por reacções de Fusão igual à energia injectada na experiência pelas fontes exteriores.

Mas estamos ainda bem longe da fase de construção de um reactor comercial e, mesmo depois da ignição, muitos obstáculos tecnológicos terão ainda que ser transpostos. No programa europeu de Fusão Nuclear está prevista a construção de um reactor experimental, o NET, que entrará em funcionamento por volta do ano 2000. Só 20 ou 25 anos mais tarde é que será possível imaginar a entrada em funcionamento de um reactor comercial de Fusão. Por isso, não é descabido falar da energia de Fusão como a energia do século XXI.

3. REACÇÕES NUCLEARES DE FUSÃO

Consideremos, de maneira muito sucinta, as reacções nucleares de Fusão e as condições em que elas podem ocorrer. Podemos caracterizar um núcleo atómico pelo número atómico A, que é igual ao número total de nucleões (protões mais neutrões) e pela carga Z, igual ao número de protões. Uma propriedade importante desse núcleo é que a sua massa M nunca é exactamente igual à soma das massas dos nucleões que o constituem. A diferença de massas m é definida por:

$$m = ZM_p + (A-Z)\ M_n - M$$

onde M_p e M_n são as massas do protão e do neutrão. Esta diferença de massas traduz a existência de uma energia de ligação, $E = mc^2$, onde c é a velocidade da luz, que é a energia que é necessário fornecer ao núcleo para o separar nos seus nucleões. Ora bem, a energia de ligação por nucleão E/A aumenta com o número atómico A, para núcleos ligeiros, e diminui com A para núcleos

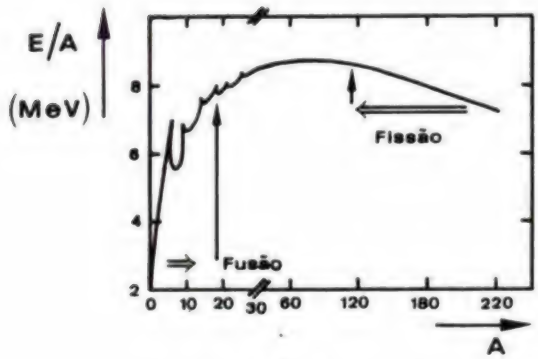


Fig. 1

pesados, atingindo um valor máximo sensivelmente a meio da tabela periódica (A = 100), como se vê na Figura 1. Assim, à direita desse máximo pode haver libertação de energia por Cisão de um núcleo pesado em dois mais leves. E à esquerda, pode haver libertação de energia por Fusão de dois núcleos leves num mais pesado.

Um exemplo de reacção de Cisão está indicada na Figura 2a. Um neutrão, ao colidir com um núcleo de U^{235}, vai provocar a Cisão deste núcleo em dois fragmentos de massa aproximadamente igual, libertando um a três neutrões rápidos e cerca de 200 MeV de energia.

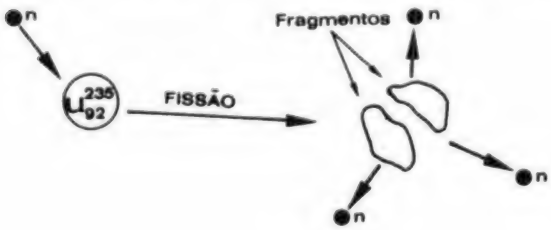


Fig. 2a

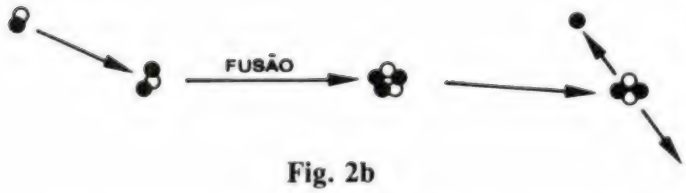


Fig. 2b

Consideremos, agora, uma reacção de Fusão, esquematizada na Figura 2b. Neste caso, a interacção entre os dois núcleos é dominada pela força de repulsão electrostática. Só quando os núcleos se aproximam a distâncias inferiores a 1 Fermi (= 10^{-15} m) as forças nucleares se tornam dominantes, permitindo a Fusão entre os dois núcleos. Mas, para que eles se aproximem até essa distância, é preciso que a sua energia cinética seja superior à energia potencial repulsiva:

$$U_p = Z_1 \, Z_2 \, e^2/(4 \pi \epsilon_0 R_0)$$

onde R_0 é o raio nuclear e Z_1 e Z_2 as cargas dos dois núcleos. Ora, para um gás à temperatura T, a energia cinética média dos núcleos é igual a $U_k = (3/2)KT$. Por exemplo, para o Hidrogénio e os seus isótopos, $R_0 = 5$ Fermi, o que dá $U_p = .28$ MeV. A condição $U_k = U_p$ conduz a uma temperatura T superior a 100 keV, ou seja, mil milhões de graus Kelvin.

No entanto, mesmo a temperaturas mais baixas, existem núcleos com energia cinética suficiente para provocar uma reacção de Fusão, pelo que actualmente se considera T = 10 KeV a temperatura mínima para um reactor poder funcionar. Um dos primeiros objectivos da investigação sobre Fusão é, portanto, o de conseguir aquecer um gás até temperaturas da ordem dos cem milhões de graus.

Mas, os átomos não resistem a tão altas temperaturas e vão separar-se em electrões e iões. Este gás, formado por partículas carregadas, tem propriedades muito diferentes dos gases neutros e é designado por plasma. Assim, a investigação sobre Fusão é, sobretudo, uma investigação sobre a Física dos plasmas.

Além de aquecer o plasma, é preciso também evitar que ele entre em contacto com as paredes do recipiente, pois nenhuma parede sólida poderia resistir a tais temperaturas. Para isso usa-se uma espécie de parede imaterial, criada por campos magnéticos estáticos, que vai confinar o plasma e impedi-lo de atingir as paredes materiais. Um segundo problema fundamental sobre Fusão é pois, o do confinamento magnético.

As reacções de Fusão mais interessantes para um reactor são as seguintes:

$$D^2 + D^2 \rightarrow T^3 + p + 4\,\text{MeV}$$
$$D^2 + D^2 \rightarrow He^3 + n + 3.2\,\text{MeV}$$
$$D^2 + T^3 \rightarrow He^4 + n + 17.6\,\text{MeV}$$

Embora a energia libertada por cada reacção de Fusão pareça modesta, quando comparada com os 200 MeV que se obtêm por cada Cisão de um núcleo de Urânio, convém observar que a energia libertada por nucleão é bem superior no caso da Fusão.

O combustível para as reacções indicadas atrás pode ser encontrado em quantidades quase ilimitadas na água do mar, que contém uma percentagem de .015 das moléculas de água onde o Hidrogénio é substituído pelo Deutério.

Quanto ao Trício, ele pode ser produzido a partir de reacções nucleares da forma:

$$Li^6 + n \rightarrow T^3 + He^4 + 4.8\,\text{MeV}$$
$$Li^7 + n \rightarrow T^3 + He^4 + n - 2.5\,\text{MeV}$$

O Lítio é também um dos elementos mais abundantes sobre a Terra, e constitui, juntamente com o Deutério, o combustível das futuras centrais de Fusão.

4. CRITÉRIO DE LAWSON

Acabámos de ver que havia uma temperatura mínima

abaixo da qual as reacções de Fusão não se podem realizar. Por outro lado, num reactor de Fusão, é necessário que essas reacções sejam suficientemente numerosas para que a energia produzida seja superior à energia dispendida. Fazendo um balanço de energia, Lawson mostrou em 1957 que o produto $n\tau$, onde n é a densidade dos núcleos e τ é o tempo de confinamento da energia, deve ser superior a um determinado limite.

Nós vamos demonstrar o critério de Lawson a partir de um raciocínio muito simples. Supunhamos um dado núcleo, com uma velocidade igual à velocidade térmica do plasma, v_{th}, e com uma duração de vida igual a τ. Durante esse tempo de existência ele percorre uma distância $d = \tau v_{th}$. Se a secção eficaz de reacção de Fusão for σ, esse núcleo vai varrer, durante o seu tempo de vida, um volume do plasma igual a $V = \sigma d$. Se n for a densidade dos núcleos, então existem nV núcleos no interior desse volume. Assim, a condição para que este núcleo efectue uma reacção de Fusão é que exista, pelo menos, um outro núcleo no volume V, ou seja, que $nV \geqslant 1$. Isto equivale a escrever:

$$n\tau \geqslant (1/\sigma v_{th})$$

No caso das reacções $D^2 + T^3$, e admitindo uma temperatura de 10 KeV, o critério de Lawson pode escrever-se na forma:

$$n\tau \geqslant 10^{14}\,cm^{-3}\,seg$$

Nos Tokamaks actuais pensa-se poder atingir esta condição, produzindo plasmas com densidades electrónicas (sensivelmente iguais às densidades dos núcleos) da ordem de $10^{14}\,cm^{-3}$, e confinando-os magneticamente durante cerca de 1 segundo. A Figura 3 representa um gráfico (T, $n\tau$) onde é possível ver a progressão dos resultados obtidos com os Tokamaks, desde o pequeno T-3 estudado por Artsimovich até ao actual JET. Mas a ideia de usar a configuração magnética Tokamak não surgiu do nada, é antes, o culminar de um percurso lógico que parte das primeiras descargas "pinch" de há 30 anos atrás, como vamos ver em seguida.

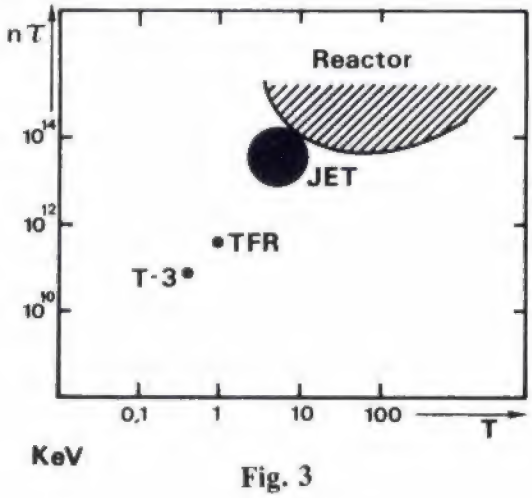


Fig. 3

Fig. 4a

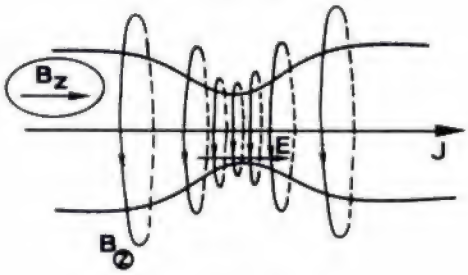


Fig. 4b

5. MÁQUINAS "PINCH"

As primeiras tentativas para produzir um plasma de Fusão consistiram em fazer passar uma corrente eléctrica intensa através de uma coluna de gás ionizado. Esta corrente tinha uma dupla função. Por um lado, aquecia o plasma por efeito ôhmico, e por outro lado, gerava campos magnéticos que confinavam o plasma e o impediam de entrar em contacto com a parede. Além disso, o aumento rápido dessa corrente (e consequentemente, do campo magnético por ela gerada) produzia ondas de choque que comprimindo a coluna de plasma, contribuíam também para o seu aquecimento.

Este efeito de compressão da coluna de plasma pela corrente que a percorre é o tão celebrado efeito "pinch", que pode ser facilmente explicado com a ajuda da Figura 4a. A corrente linear $\vec{J}$ produz um campo magnético circular $\vec{B}$ e, interagindo com esse campo, dá origem a uma força radial $\vec{F} = \vec{J} \wedge \vec{B}$ dirigida para o eixo do plasma.

O principal problema destas primeiras experiências é que elas eram fortemente instáveis. Essa instabilidade, conhecida pelo nome de instabilidade "sausage", era uma consequência directa do efeito "pinch" e provocava a interrupção violenta da descarga.

Se quiséssemos usar palavras portuguesas, chamaríamos ao efeito "pinch" o efeito de apertão, e à instabilidade "sausage" a instabilidade de salsicha. No entanto, conservamos as designações inglesas, pois, a comunidade dos físicos de plasmas portugueses ainda não se habituou a traduzi-las.

A origem física desta instabilidade "sausage" ou salsicha é muito simples de explicar. Socorremo-nos, para isso, da Figura 4b. Se, numa determinada região da coluna de plasma, existe uma pequena perturbação do diâmetro do plasma, então, nessa região, o campo magnético será ligeiramente mais forte (pois passa a mesma corrente eléctrica numa menor secção). Por sua vez, o

campo magnético, sendo mais forte, exerce nessa região uma força de compressão mais intensa, que tende a ampliar a perturbação inicial e a estrangular a coluna, como se fosse fazer a ponta de uma salsicha.

O aumento rápido do campo magnético na região de contrição vai ainda induzir um campo eléctrico longitudinal E, que pode acelerar os iões a energias de centenas de KeV. Todo este processo se desenrola rapidamente e conduz à destruição violenta da descarga.

Descobriu-se, entretanto, que esta instabilidade é fácil de estabilizar, desde que se imponha à coluna de plasma um campo magnético longitudinal B_z, com a ajuda de bobinas exteriores, desde que esse campo tenha uma amplitude comparável à do campo magnético poloidal B criado pela corrente $\vec{J}$. O objectivo deste campo longitudinal é o de se opor à compressão, diminuindo assim, a possibilidade de estrangulamento da coluna.

Chega-se, deste modo, à ideia de uma experiência em que o campo magnético exterior é o campo dominante. Vamos falar em seguida desse novo tipo de experiências, conhecido pelo nome de espelho magnético, onde as correntes J já são muito pequenas ou mesmo inexistentes, e onde o confinamento é garantido pelo campo magnético aplicado a partir de bobinas exteriores. Como era de esperar, o espelho magnético já não está sujeito às instabilidades "sausage".

6. OS ESPELHOS MAGNÉTICOS

Designa-se por espelho ou garrafa magnética uma configuração constituída por duas bobinas paralelas, que criam um campo magnético longitudinal, cuja amplitude é máxima junto das bobinas e mínima na região intermédia (Figura 5). Os iões e electrões que constituem o plasma, ao deslocarem-se ao longo das linhas de força do campo magnético, do centro para a periferia, vêem um campo magnético crescente quando se aproximam das bobinas e são reflectidas para a região de campo magnético mínimo.

Este efeito de reflexão pode ser explicado de maneira mais rigorosa a partir de uma análise da trajectória individual das partículas carregadas. É possível mostrar

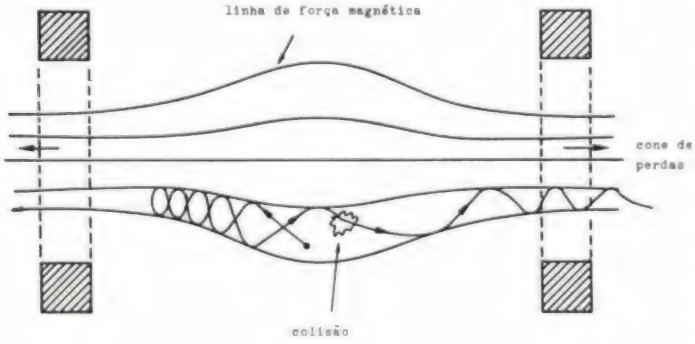


Fig. 5

que o movimento de uma partícula num campo magnético estático se decompõe em dois movimentos distintos: o movimento ciclotrónico, que é um movimento circular de rotação no plano perpendicular ao campo, e o movimento longitudinal ao longo das linhas de força. O movimento ciclotrónico efectua-se com uma frequência angular $\omega_c = qB/m$, e um raio de giração (designado raio de Larmor) $r = v_\perp/\omega_c$, onde $v_\perp$ é a velocidade no plano perpendicular ao campo magnético.

Este movimento ciclotrónico explica a dificuldade que têm as partículas do plasma para se deslocarem numa direcção perpendicular ao campo, pois elas só se podem afastar de uma distância da ordem de r da linha de força magnética em torno da qual rodam. Quanto ao movimento longitudinal, ele será um movimento rectilíneo de velocidade v_z, se o campo magnético for constante ao longo do movimento. Mas, quando o campo varia, como é o caso do espelho magnético, o movimento longitudinal deve obedecer à condição μ_m = constante, onde $\mu_m = mv_\perp^2/2B$ é o momento magnético da partícula.

Ou seja, quando a partícula se aproxima das regiões em que o campo B aumenta, a sua velocidade perpendicular $v_\perp$ deve aumentar para manter μ_m constante. Ora, uma vez que a energia total da partícula, $m(v_\perp^2 + v_z^2)/2$, é também uma constante do movimento, um aumento de $v_\perp$ implica uma diminuição de v_z, que a certa altura se anula. Nesse ponto, em que $v_z = 0$, dá-se uma reflexão da partícula, que passa a mover-se na direcção dos campos fracos.

Mas esta configuração magnética também está sujeita a fortes instabilidades, que tendem a destruir o confinamento. Essas novas instabilidades são designadas por instabilidades gravitacionais. A sua origem pode compreender-se facilmente se examinarmos um pequeno segmento da fronteira entre o plasma e o vazio que o rodeia (Figura 6a).

Na presença conjunta do campo magnético $\vec{B}$ e do campo gravítico $\vec{g}$, as partículas do plasma vão estar sujeitas a uma força de deriva $\vec{v}_d = \pm(\vec{g} \wedge \hat{b})/\omega_c$, onde $\hat{b}$ é o vector unitário com a direcção do campo magnético. O sinal mais corresponde ao movimento dos iões e o sinal menos ao dos electrões, o que significa que a deriva gravitacional vai obrigar a uma separação de cargas eléctricas.

Se agora houver uma pequena perturbação na fronteira do plasma, essa perturbação, aliada à separação de cargas, vai produzir um campo eléctrico estático $\vec{E}$, que tem sentidos opostos no exterior e no interior do plasma (Figura 6b). Por seu lado, o efeito conjunto desse campo $\vec{E}$ e do campo magnético de confinamento $\vec{B}$, vai dar origem a uma velocidade de deriva eléctrica do tipo $(\vec{E} \wedge \vec{B})$, que tende a aumentar ainda mais a perturbação inicial da fronteira. Daí resulta um enrugamento da coluna de plasma, ilustrado na Figura 6c, que aumenta progressivamente e acaba por destruí-la completamente.

Em 1963, Ioffe mostrou que era possível eliminar a

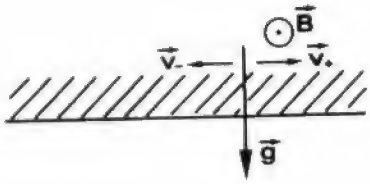


Fig. 6a

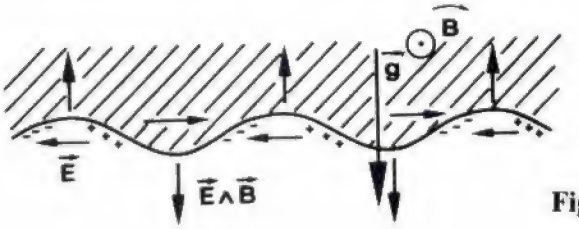


Fig. 6b

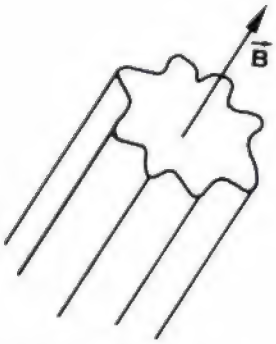


Fig. 6c

instabilidade gravitacional, desde que o espelho magnético fosse convenientemente modificado. A configuração Ioffe consiste em acrescentar às duas bobinas circulares do aparelho, quatro barras lineares condutoras situadas no exterior do plasma, como o mostra a Figura 7a. Esta configuração é, aliás, topologicamente equivalente a uma única bobina, com a configuração da Figura 7b, conhecida por configuração baseball. Esta modificação do espelho magnético garante que, qualquer que seja o movimento de uma partícula carregada no centro da configuração, ela vê sempre um campo magnético crescente para o exterior. Por isso, é conhecida por configuração do tipo B-mínimo.

Resolvido este obstáculo das instabilidades gravitacionais, foi preciso enfrentar um outro grave inconveniente dos espelhos magnéticos, e que consiste no facto de as partículas com velocidades longitudinais suficientemente grandes acabarem por se escaparem pelas extremidades do espelho. Mais concretamente, podemos definir no espaço das velocidades das partículas um cone, com um ângulo de abertura $\theta = \arg\sin (B_m/B_M)^{1/2}$, que é o chamado "cone de perdas". Todas as partículas situadas dentro desse cone se escapam do espelho magnético. Elas têm velocidades tais que $v_\perp/(v_\perp^2 + v_z^2)^{1/2} < \sin\theta$.

Uma maneira de resolver este inconveniente é imaginar um outro tipo de experiências em que os dois extremos do espelho magnético são de alguma forma ligados entre si, de modo a poder recuperar as partículas que saem pelo cone de perdas. Chegamos assim, ao conceito de experiência toroidal, de que nos vamos ocupar em seguida.

Fig. 7a

Fig. 7b

7. MÁQUINAS TOROIDAIS

Nós podemos imaginar uma máquina toroidal como uma sucessão de numerosos espelhos magnéticos ligados uns a seguir aos outros, ao longo de um círculo. Esta máquina aparece assim como uma descarga de forma toroidal, envolvida por uma série de bobinas anelares, de acordo com a Figura 8. Essas bobinas criam um campo magnético toroidal B_t, que varia como $1/R$, onde R é a distância ao eixo do toro.

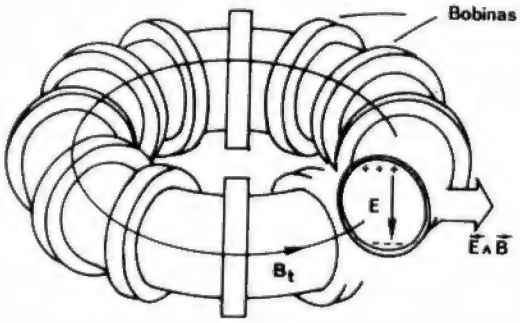


Fig. 8

Esta variação espacial do campo magnético vai provocar movimentos de deriva de sentidos opostos para os electrões e para os iões, dando origem a uma separação de cargas, como a indicada na Figura. Surge assim, um campo eléctrico estático $\vec{E}$, que produz movimentos de deriva da forma $(\vec{E} \wedge \vec{B}_t)$ dirigidos para o exterior. Deste modo, o plasma de uma descarga toroidal tem tendência para se escapar para o exterior do toro.

Para evitar esta fuga do plasma, e tornar as descargas toroidais estáveis aos movimentos de deriva descritos atrás, é necessário sobrepor ao campo magnético toroidal B_t, um campo magnético poloidal B_p. Existem muitas maneiras de produzir este campo poloidal, que correspondem a outras tantas configurações magnéticas, muitas das quais foram testadas em laboratório. Elas foram baptizadas com nomes mais ou menos estranhos como Stellerator, Levitrão ou Tokamak. Dentre elas, a que conduziu a melhores resultados foi precisamente o

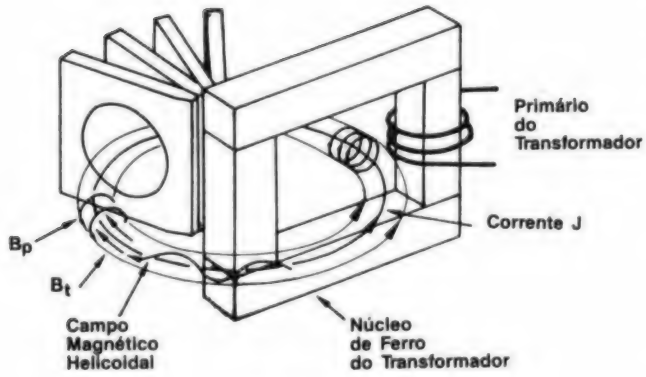


Fig. 9

Tokamak, que está esquematicamente representado na Figura 9.

No Tokamak, o plasma é criado por uma bobina exterior enrolada sobre um núcleo de ferro, que induz a corrente $\vec{J}$ da descarga. Assim, o plasma toroidal funciona como o secundário de um transformador. É essa corrente que vai, como no caso das máquinas "pinch", aquecer o plasma por efeito ôhmico e criar o campo magnético poloidal B_p. Mas, ao contrário do que se passava na máquina "pinch", aqui temos $B_p \ll B_t$. A sobreposição destes dois campos magnéticos produz linhas de força magnéticas helicoidais que se enrolam sobre o eixo magnético do toro.

QUADRO I

EXEMPLOS DE TOKAMAKS

DESIGNAÇÃO e PAÍS	ANO DE CONSTRUÇÃO	B (KGAuss)	I (MAmp	(R (m)	a (m)
T-3 (URSS)	1965	25	.05	.4	.08
TFR (França)	1973	60	.4	.98	.2
PLT (USA)	1975	45	1.6	1.3	.45
T-10 (URSS)	1975	50	1	1.5	.4
JET (CEE)	1981	30	5	3	1 a 2

No Quadro I estão indicados os parâmetros característicos de algumas das mais importantes experiências do tipo Tokamak, permitindo comparar as primeiras experiências como o Tokamak T-3, com as experiências da geração intermediária, como o TFR, o PLT e o T-10, e ainda com as experiências da actual geração, de que o JET é o exemplo mais notável.

Os resultados recentemente obtidos no JET correspondem a uma densidade electrónica de $3.10^{13}\,cm^{-3}$, a uma temperatura da ordem de 4 KeV, a um tempo de duração da descarga de 10 segundos e a um tempo de confinamento da energia de cerca de .8 segundos. O melhor resultado do produto $n\tau$ corresponde a $7.10^{13}\,cm^{-3}$. Pensa-se que, para atingir a ignição, é necessário aumentar a temperatura de um factor 3 e o produto $n\tau$ de um factor 10. Um dos grandes problemas das próximas experiências é pois, o de aumentar o aquecimento do plasma, ao mesmo tempo que se torna mais eficaz o confinamento magnético. Vamos agora ver qual a maneira de o conseguir.

8. COMO AQUECER O PLASMA E CONSERVÁ-LO QUENTE

Existem essencialmente três métodos diferentes de aquecer o plasma de um Tokamak. O primeiro é o aquecimento ôhmico, produzido pela corrente que percorre a descarga. Este método, que é o mais importante dos três, torna-se cada vez menos eficaz à medida que a temperatura sobe, uma vez que a resistividade do plasma diminui com a temperatura.

Por exemplo, a resistividade do plasma é de $1.8\text{-}10^{-8}$ Ohm.m, à temperatura de 1 KeV, ou seja, ligeiramente mais que a do Cobre à temperatura ambiente. Mas, quando a temperatura sobe a 50 KeV, a resistividade do plasma diminui cerca de 350 vezes. Esta diminuição resulta da diminuição das secções eficazes de colisão das partículas, à medida que a sua velocidade aumenta.

Um segundo método de aquecimento consiste em enviar para o plasma feixes intensos de átomos neutros, que atravessam, sem se desviar, o campo magnético de confinamento. Os átomos de feixe vão ser ionizados à medida que penetram no plasma, dando origem a iões de grande energia. Ao contrário do aquecimento ôhmico, que aquece preferencialmente os electrões do plasma (a temperatura electrónica é sempre ligeiramente superior à iónica), o aquecimento por feixes de neutros vai incidir, essencialmente sobre a população iónica. Ora isso é importante, porque são os iões que interessa acima de tudo aquecer, uma vez que são eles que produzem as reacções nucleares de Fusão.

Um terceiro método consiste em enviar para o plasma, através de antenas apropriadas, ondas electromagnéticas cuja frequência seja próxima da frequência ciclotrónica dos iões. As oscilações do campo eléctrico das ondas vão entrar em ressonância com o movimento ciclotrónico dos iões, provocando uma forte absorção da energia electromagnética. Para os campos magnéticos actualmente usados, isso corresponde a frequências da gama das Rádio-Frequências. Por isso, este método é designado por aquecimento RF.

No JET, o aquecimento ôhmico provocado por uma corrente de 5 Mega-Amperes permitiu, só por si, atingir uma temperatura iónica da ordem dos 3 KeV. Além disso, os sistemas de injecção de neutros, vão enviar para o plasma uma potência adicional de 5 MW, com feixes de Hidrogénio de 60 KeV, ou uma potência de 10 MW, com feixes de Deutério de 120 KeV. Por seu lado, o sistema de aquecimento de Rádio-Frequência, já parcialmente a funcionar, vai fornecer um total de 30 MW, através de

oito antenas distintas, emitindo a frequências entre 25 e 55 MHz.

Com a ajuda de tão grandes recursos é possível esperar que, em breve, as temperaturas de ignição sejam atingidas. No entanto, as últimas experiências no JET, e também no TFTR, mostraram que um novo obstáculo surge quando nos aproximamos dos limites da ignição. Assim, numa situação experimental típica do JET, quando a potência injectada no plasma é aumentada para o dobro, a energia armazenada no plasma aumenta apenas de 50%. Ou seja, à medida que aquece, o plasma tem cada vez menos capacidade para se conservar quente. Em termos mais técnicos podemos dizer que o tempo de confinamento de energia se degrada.

Pensa-se actualmente que a resolução deste problema está em produzir no plasma uma corrente eléctrica adicional, com a ajuda de feixes de neutros ou de ondas electromagnéticas intensas. Essa corrente adicional irá modificar o perfil radial da corrente total na secção do toro, diminuindo assim, as flutuações magnéticas associadas a instabilidades que ainda persistem e que tendem a favorecer o transporte de energia para o exterior do plasma.

Este problema do controlo do perfil de corrente está a ser enfrentado pela comunidade científica da Fusão com o mesmo optimismo com que os outros foram já enfrentados e resolvidos. De progresso em progresso, talvez que a energia de Fusão venha a ser um dia realidade, para bem ou para mal de quem a utilizar.

MULTIPROCESSOR COMPUTING: A SURVEY

José C. Delgado[1]
José M. Tribolet[2]

ABSTRACT

Parallel computer architectures are acknowledged to constitute the logic alternative to the limitations imposed by the Von Neumann computing model. This paper surveys the state-of-the-art in the field of multiprocessor computers, describing some the most prominent projects worldwide.

SUMÁRIO

As arquitecturas de computador paralelas são reconhecidas como a alternativa lógica às limitações impostas pelo modelo de computação de Von Neumann. Este artigo examina o estado de desenvolvimento no campo de computadores multiprocessadores, descrevendo alguns dos projectos mundiais mais relevantes.

I INTRODUCTION

The last decade experienced a true revolution in the area of computer architecture, with a new breed of alternatives to the forty year old Von Neumann computing model. This one has progressively been revised, updated, improved and optimized, but no considerable leap has ever been taken.

The last significant improvement in this model was the introduction of RISCs (Reduced Instruction Set Computers) [Patterson 85, Ohr 85], which achieved in the order of a two-fold increase in performance merely by building simpler CPUs.

Now, with over 150 projects on parallel architectures around the world [Quinton 85], parallelism seems the natural way to obtain in the future performances of hundred of gigaflops (flop = floating-point operation per second) already needed by certain scientific problems and which could not be attained by a single CPU computer.

Ranging from the interconnection of a few superprocessors, such as 4 processors in the CRAY X-MP/4 [Hwang 85], to thousands of primitive processors, such as 65536 processors in the Connection Machine [Waldrop 86], parallel architectures are here to stay and to change the way we view and program computers.

Since the launching of Japan's national project on Fifth Generation Computer Systems in 1982 [Treleaven 82 b], research on computer architecture has been considerably stirred up, with large-scale investigation on symbolic (non-numeric) processing, artificial intelligence programming languages and parallel architectures to execute them efficiently.

Artificial intelligence research, which had been most carried out in the United States using a functional language, LISP [Winston 81], thus favoring LISP - oriented machines [Sansonnet 82, Moon 85], suddenly experienced a sharp increase in the use of PROLOG [Clocksin 84], a logic - based language adopted as the kernel language of the Japanese project, with the appearance of PROLOG - oriented machines [Nakazaki 85].

Today, a lot of programming styles and languages exist, ranging from classic languages such as FORTRAN to natural - language systems [Davis 84]. Although there is some work being done to integrate more than one programming style into one language [Kahn 81, Takeuchi 83], parallel computer architectures are still designed around a single computational model. Attempts to integrate several models at the architectural level are just beginning to appear [Delgado 86].

The purpose of this paper is to survey the current state-the-art in the field of parallel computer architectures, by describing the most significant projects in this area around the world.

[1] Assistente do DEEC-IST, investigador do INESC.
[2] Professor Catedrático do DEEC-IST, director do INESC.
Original recebido para publicação em 31/10/86.

2 GENERAL MULTIPROCESSING ISSUES

Both the designer and the programmer of a multiprocessor computer are faced wih serious problems to take full advantage of all the hardware available. The former must ensure that processors can efficiently cooperate to achieve fast execution of concurrent programs; the second must produce algorithms and programs that can tweak the most from the concurrency available in a problem and from the parallelism offered by the hardware.

Since there is no such thing as an "ideal parallel architecture" and computation algorithms span over a wide spectrum of characteristics, design and programming consist largely of compromises. The section identifies some of the problems which dictate this situation.

2.1 Speed-up

Ideally, a program should run on a N-processor computer N times faster than on a single processor computer. This is referred to as "linear speed-up".

In practice, however, the speed-up obtained from N processors is far less than N, and distributing the program over more processors can actually decrease performance at levels below those attained by a single processor computer! This is known as the "saturation effect" [Chu 80] and is largely due to excessive interprocessor communication. This happens only with poorly designed algorithms, unsuited for the architecture on which they run. A well designed algoritm may expect to obtain a speed-up of 0.7 or 0.8 of N and careful tuned algorithms achieve almost linear speed-up.

Less-than-linear speed-up is mostly due to the factors described below. These factors may be optimized mainly in the software, by careful design of the algorithm, taking into account the architecture of the machine on which it is going to run, and in the hardware, by a judicious architecture design, of which one of the most important issues is communication topology.

2.1.1 Communication

Ideally, any processor should be able to communicate with any other in the system without any delays, that is, in a N-processor system N/2 simultaneous communications should be possible. We know how to do this, using a crossbar network [Franklin 81], but unfortunately its complexity grows with the square of N and its cost is prohibitive even for moderate values of N.

As a consequence, architectures resort to a variety of other networks [Feng 81], which do not allow all communications to take place simultaneously and which introduce delays. These, naturally, degrade system performance.

2.1.2 Contention

Even if the interconnection network is ideal (no delays), two or more processors may decide to communicate with the same one at the same time. Since this is not feasible, one is granted access while the others must wait for their turn, which slows down their execution rates.

2.1.3 Synchronization

According to the algorithm, a processor may have to wait for some results produced by another. In some cases, several processors may have to be periodically coordinated, so that they can start a task at the same time, for instance. All this results in wasted time and sub-optimal performance.

2.1.4 Sequentiallity

Even if an algorithm is carefully programmed so that processors don't have to wait unnecessarily, there may still be timing constraints imposed by the sequentiallity of the algorithm. For instance, an FFT (Fast Fourier Transform) cannot be computed before all its input samples are available (probably computed by some other processor).

2.1.5 Overhead

A parallel algorithm may require more steps than its sequential equivalent to solve the same problem. This is a result of managing parallelism, namely communication.

2.2 Algorithms

Computer science has been dominated by 40 years of sequential computers, which imposed sequential algorithms on problems which are inherently parallel. Today's programmers have been largely educated in a sequential computing environment and a lot of people contend that sequential programming is easier than concurrent programming because in this one the programmer cannot concentrate on one part of the algorithm at a time.

This is not true. The trouble is that traditional programming is based on explicit control, and in fact it is easier to control one thing than many at the same time.

Modern programming paradigms, such as data-flow [Davis 82, Amamiya 84], logic [Kowalski 79] and production systems [Brownston 85], attempt to run away from explicit control and thus provide a means to express concurrency in an elegant and easy way.

A more traditional approach is to adapt existing sequential algorithms to efficiently run on parallel architectures. This is done by special compilers which perform

a data dependency analysis to the program and try to find out which statements do not depend on others and thus may be executed in parallel [Scarborough 86].

This technique, of which Parafrase system [Padua 80] is an example, is most developed for FORTRAN, the scientific language in which most of the number-crunching algorithms are written. For instance, although the FORTRAN loop

```
  DO 1, I = 1, N
1 A(I) = B(I) + C(I)
```

expresses a vector sum in a sequential manner, all the sums can be performed in parallel. This is detected by the compiler, which generates parallel code according to the target machine.

However, optimizing compilers are not a panacea for concurrent programming, and a lot of considerations must be taken into account when designing an algorithm for a multiprocessor computer, namely inter-task communication [Lint 81], task allocation to processors [Chu 80] and, more generally, the degree of matching between algorithms and the architectures which execute them [Ahmed 82, Gottlieb 82].

2.3 Interconnection networks

One of the most important aspects in multiprocessor computers is the topology of the interconnection network. Networks are usually compared in terms of:

- **Delay** — The time it takes for a datum to traverse the network.
- **Latency** — The time a datum must wait from the processor's request to access the network until the datum is accepted by this one.
- **Bandwidth** — The maximum number of data circulating in the network at a given time.
- **Cost** — Cost per input/output connection.
- **Locality** — Whether the network favors communication between nearby processors or not.
- **Extensibility** — Whether the network is easily extensible to accomodate more processors or not.

Ranging from the bus, the simplest, least costly but least effective network, to the crossbar, the most effective but the most costly, there is a whole spectrum of interconnection networks, extensively described in the literature [Siegel 79, Wu 80, Patel 81, Fen 81, Haynes 82].

Networks are defined by many characteristics, such as operation mode (synchronous or asynchronous), control strategy (centralized or distributed) and switching methodology (circuit or packet switching), but it is the topology that most differentiates networks. In this respect, most networks fall into two classes: static and dynamic.

In static topology networks, processors are hardwired in a given configuration, which cannot be changed. A

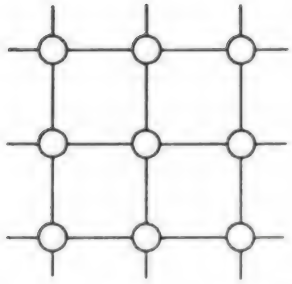


Figure 1: Rectangular lattice

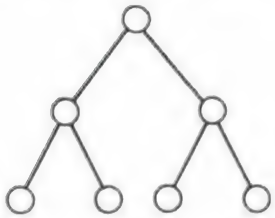


Figure 2: Binary tree

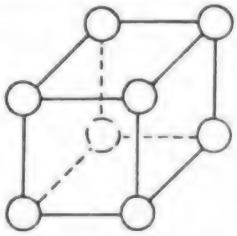


Figure 3: 3-dimensional cube

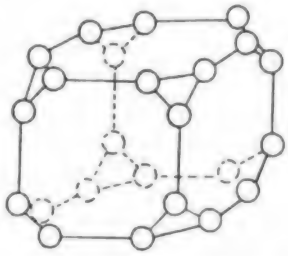


Figure 4: 3-cube connected cycle

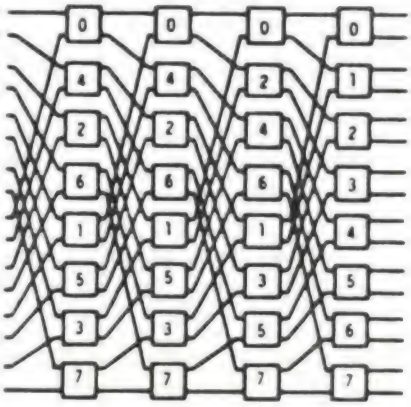


Figure 5: Omega network

processor connects only to a few neighbors, which act as relays by rerouting data between processors not physically connected. Examples of this class include planar topologies, such as the rectangular mesh (figure 1) and the binary tree (figure 2), and multi-dimensional topologies, such as the cube (figure 3) and the 3-cube-connected cycle (figure 4).

In dynamic topology networks, each processor can communicate with any other, with data routed through successive switch layers. Networks in this class include the data manipulator, baseline, regular SW banyan, omega, flip, indirect binary n-cube and delta. However, in spite of the multitude of names, these particular networks are topologically equivalent [Wu 80] and they differ only in the order of the permutations. Figure 5 exemplifies an omega network.

3 MULTIPROCESSOR MACHINES

These are several ways to classify multiprocessor systems, as for instance according to the interconnection network's topology [Enslow 77]. However, the recent research on non - conventional architectures has blurred this distinction, and there are now totally different machines with a similar interconnection topology.

To complicate the matter, computer designers have resorted to mixed topologies for improved performance, so this section classifies and describes some of the existing multiprocessor architectures according to their computing model [Treleaven 86].

3.1 Control-flow machines

Basically, these consist of several processors working according to the classical Von Neumann computing model. Typically, these processors share a global memory divided in several modules (so that concurrent accesses to different memory modules are possible), but some recent designs [Seitz 85, Strevens 85] eliminate the memory altogether and rely exclusively upon local memory (each processor has its own) and communication by message passing.

3.1.1 CRAY X-MP

This is an example of a multiprocessor system with a small number (there are versions with 2 and 4) of extremely powerful processors [Hwang 85]. Each processor has a 9.5 nsec clock cycle and the 4 processor version achieves a peak performance of 1600 Mflops.

Such an architecture, clearly in the class of supercomputers, is especially adequate for high speed scientific processing and requires careful tuning of the algorithms. This is a MIMD (Multiple-Instruction Multiple-Data) machine, which means that the processors can cooperate on a single problem or execute independent programs.

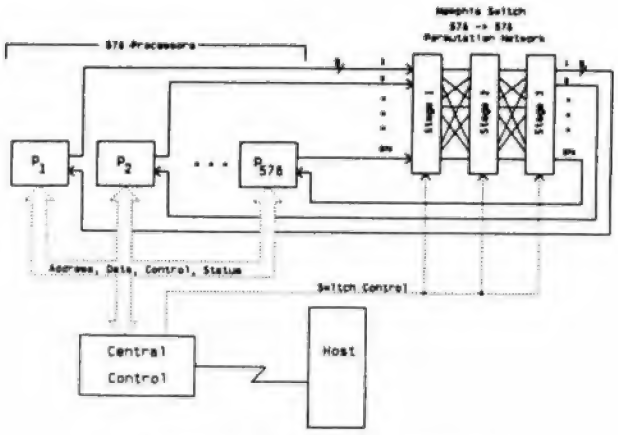


Figure 6: GF 11 architecture

3.1.2 GF 11

This is another supercomputer, under construction at the Yorktown Research Center [Beetem 85], with a predicted performance in the order of 3 to 10 Gflops. Is uses a 3-stage Benes network (a dynamic interconnection network) combined with 24-input crossbar switches (the Memphis switch) to connect 576 20 Mflops processors (figure 6).

A fundamental difference between the GF 11 and the CRAY is that the GF 11 is a SIMD (Single-Instruction Multiple-Data) machine, which means that all the processors execute the same instruction at the same time on different data. There are a lot of problems in physics suitable for such an architecture and the high number of processors allow for much parallelism to be exploited.

3.1.3 Cosmic cube

This is a totally different kind of architecture, using a much more conservative technology (off-the-shelf general-purpose microprocessors) and achieving a performance up to 10 times that of a VAX 11/780 [Seitz 85] at almost the same price.

The Cosmic cube interconnects 64 processors with a static network, a six-dimensional hypercube (figure 7). Each processor connects to six neighbors, communicating with them by message passing (there is no global memory).

The hypercube exhibits low diameter (due to the high number of connections, processors are all close of each other), high bandwidth (many messages can circulate in the network simultaneously) and takes advantage of the locality of communication present in most algorithms.

The Cosmic cube architecture, developed at the California Institute of Technology, is now commercially available from Intel as the iPSC, which connects up to 128 processors, each built around the 80286 microprocessor [Weiss 85] and roughly equivalent to an IBM-PC.

This architecture constitutes an excellent example of how, by simply connecting cheap, off-the-shelf micro-

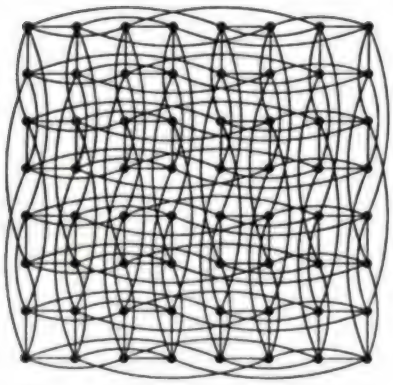


Figure 7: 2-dimensional representation of the 6-dimensional hypercube

processors, the performance/cost ratio can be vastly improved.

3.1.4 Transputer

The transputer concept [Walker 85] goes one step beyond in the point-to-point connection paradigm, featuring a single-chip microcomputer which can be used as a building block for multiprocessor systems.

Each transputer includes processor, 4 Kbytes of RAM and four bidirectional links in a single chip (figure 8) and the processor's instruction set includes instructions for message-based communication with other processors. This solves the classical problem of conventional microprocessors which renders them inadequate for multiprocessing: they simply "think" they are the center of the world and provide no means for communication. Traditionally, this problem has been dealt with by resorting to tricks such a mailboxes (shared memory).

A natural interconnection network for multiprocessor systems based on transputers is the rectangular mesh (figure 9), but other configurations are possible as well, such as the ring and the 4-dimensional hypercube, as long as each node in the network has no more than four connections.

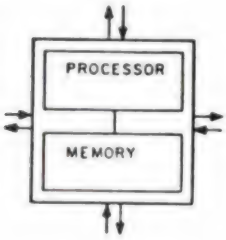


Figure 8: The transputer

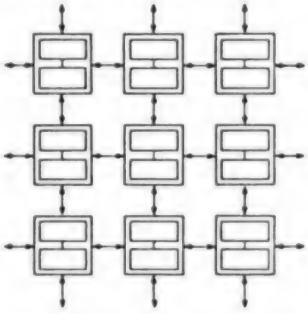


Figure 9: A network of transputers

The transputer is especially suited to execute OCCAM [May 83], a concurrent language based on CSP [Hoare 78] and built around the concept of communication as the basic concurrent programming primitive and composition of sequential processes as the fundamental program structuring method.

3.1.5 Other machines

The NYU Ultracomputer [Edler 85] is a shared-memory multiprocessor architecture developed at the New York University. It uses an enhanced omega network, which allows several processors to access the same memory location simultaneously through the use of a hardware synchronization primitive, the fetch-and-add [Gottlieb 81].

The CEDAR architecture [Gajski 83] consists of processor and local-memory modules grouped into clusters, which are connected to a global memory through an omega network. A 32 processor prototype is now under construction.

Other multiprocessor projects include the MP/C [Arden 82], Cm* [Gehringer 82], HEP [Jordan 83], MU6V [Ibbett 85] and Concert [Halstead 86].

3.2 Functional machines

The data-flow computation model [Amamiya 84] tries to extract as much parallelism as possible from algorithms by controlling the computation by the availability of the data instead of explicitly specifying the flow of control and thus the order of evaluation.

Any operation may execute as soon as its operands are available and thus parallelism is only limited by the sequentiallity imposed by the data dependencies in the algorithm. This is called "data-driven computation" [Treleaven 82a].

However, this eager evaluation (evaluating everything as soon as possible regardless of whether the result is needed or not) usually leads to unnecessary work being done. For this reason, there are machines operating on the basis of lazy evaluation, which perform operations only when their result is needed. This is called "demand-driven computation" or "reduction" [Treleaven 82a].

3.2.1 The Manchester machine

This is a data-flow architecture [Gurd 85], based on a ring composed of five modules (figure 10). Computation is carried out by circulating tokens (data) in the ring.

The I/O switch allows the machine to communicate with the outside world (a host computer), to load programs and to output results. The token queue is a fifo memory, used to smooth the token circulation rate by absorving token bursts. The matching unit stores tokens until they find their matching pairs (the ones which are going to enter as operands in the same instruction). The overflow unit store holds the instructions (program) and the processing unit, a parallel array of up to 20 processors, executes the instructions, producing new tokens.

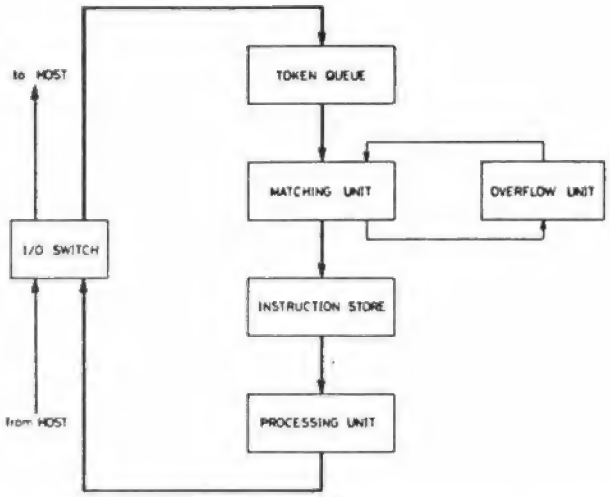


Figure 10: Architecture of the Manchester data-flow machine

Several of these rings are stacked and work in parallel, interconnected by the I/O switch.

3.2.2 ALICE

The ALICE (Applicative Language Idealized Computing Engine) computer [Darlington 81] is a reduction machine developed at the Imperial College London.

Essentially, it consists of several processors connected to memories by a Delta network [Patel 81]. Processors remove packets (groups of tokens and an operation to be performed on them) which are ready to be processed from the memory and check if the tokens are all constants or need evaluation. In this last case, the processors generate other packets with the operations needed to produce the values, thus "demanding" them.

Each of these new packets may in turn generate others, and thus successively until packets with only constants as arguments to the operation are generated. This triggers and opposite movement of data (since results are produced and returned to the packets which demanded them), similar to what happens in data-flow machines.

3.2.3 Other machines

Other data-flow machines include the MIT [Dennis 80] and Irvine [Arvind 81] computers, PARADOCS [Doman 81] and TDMP [Simmons 80].

Other reduction machines include the GRIP [Jones 86] and Mole's machine [Treleaven 80].

The REDIFLOW machine [Keller 84] combines the data-flow and the reduction models, in an attempt to overcome the disadvantages of both.

3.3 Logic machines

The design of logic machines, mostly geared to efficiently execute PROLOG, has been stirred up mainly by the Japanese Fifth Generation Project [Treleaven 82b]. These machines differ from the ones previously described mainly in that they provide hardware support for unification, one of the basic mechanisms of PROLOG.

3.3.1 PIM-R

One of the architectures currently under investigation is the PIM-R [Onai 85], a parallel inference machine based on reduction. This machine tries to exploit the similarity between PROLOG's subgoal paradigm and the reduction model. Just as an expression can be reduced to several subexpressions which must be computed in order to compute the whole expression, a PROLOG's goal can be achieved by pursuing its subgoals.

The PIM-R architecture (figure 11), consists essentially of inference modules (processors) and structured memory modules. These are interconnected by a shared bus (IM-SMM network). Inference modules are interconnected by a cyclic mesh network. Each inference module includes a unification unit as hardware support for the efficient interpretation of clauses.

PIM-R executes PROLOG programs exploiting OR-parallelism and concurrent PROLOG programs (with goals connected by parallel AND operators) using AND-parallelism. A goal generates subgoals by creating processes which return pointers to the results. The execution of a program corresponds to the expansion and contraction of a goal tree. When the program finishes, the highest goal has been satisfied and the tree logically deleted.

3.3.2 Other machines

The PIM-R has its counterpart, PIM-D [Ito 86], which is exploring the adequacy of the data-flow model as the basis for a logic machine. Other machines include PIE [Goto 84], the L-machine [Bibel 85] and ORBIT [Yasuhara 84].

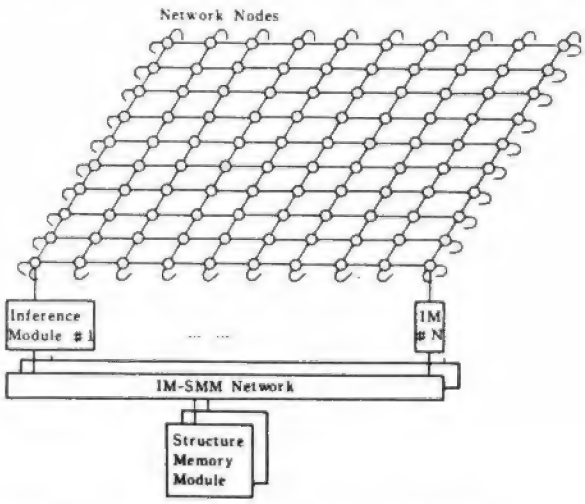


Figure 11: Architecture of the PIM-R

3.4 Knowledge-based machines

These machines try to follow the human reasoning process, by explicitly dealing with knowledge. In this context, there are two classes of machines: one is based on knowledge viewed as a collection of assertions and rules expressed as sequences of symbols, with processing constituted by manipulations of those symbols; the other is based on a connectionist approach, with massively parallel architectures which try to imitate the way neurons are interconnected in the brain.

3.4.1 Rule-based machines

In these machines, programs are constituted by a set of rules, or productions, (the production memory), which work upon a database of assertions (the working memory) describing the problem's context. A rule consists of a set of conditions and a set of actions to be executed when all conditions are true.

Rule-based languages, of which OPS5 [Brownston 85] is a representative example, are usually based on a three step inference mechanism, a recognize-act interpreter. The three steps are: match, in which all rules are matched against the data in the working memory to see which rules have all their conditions satisfied (true); select, in which one rule amongst those satisfied is selected according to some algorithm; and execute, in which the actions of the selected rule are executed.

There are several machines which may be included in this class, such as the Non-Von [Shaw 81], Dado [Stolfo 82], ZMOB [Rieger 81] and FAIM-1 [Davis 85]. At present, rule-based systems constitute one of the most active fields in artificial intelligence research. Due to space constraints, only two are described here.

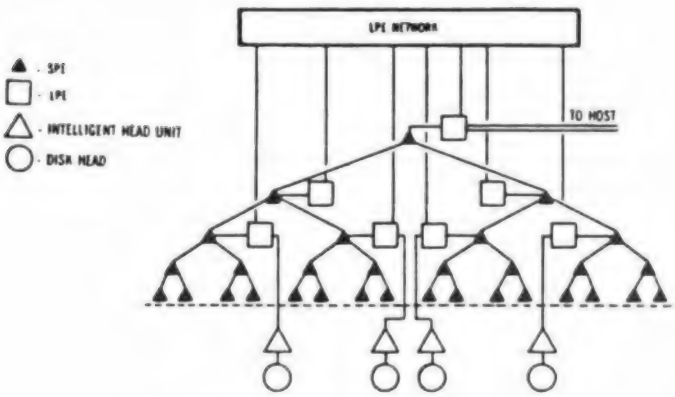


Figure 12: The Non-Von machine

Non-Von

The Non-Von architecture (figure 12), developed at Columbia University, is constituted mainly by small processing elements (SPEs), small VLSI processors with 256 bytes of local memory, large processing elements (LPEs), off-the-shelf 32-bit microprocessors (Motorola 68020) with 256 Kbytes of local memory, intelligent disk drives (with processing capabilities built in) and a high bandwidth network connecting LPEs. The SPEs are configured as a binary tree whose leaves are also interconnected by a two-dimensional orthogonal mesh.

LPEs hold the program to execute and broadcast the instructions to SPEs, which execute them at the same time on different data (SIMD processing). Since there are several LPEs, the machine can also work in MIMD and multiple SIMD modes.

Non-Von has been reported [Shaw 85] to be adequate to tasks such as production (rule-based) systems, computer vision and knowledge base management.

FAIM-1

The FAIM-1 (Fairchild Artificial Intelligence Machine) [Davis 85] has been conceived for symbolic processing with performances in the order of 100 times above those attained by current machines, such as the VAX 11/780.

A key to this goal is the support given by the hardware to artificial intelligence common operations, such as matching and unification, and which are inefficiently handled by conventional architectures.

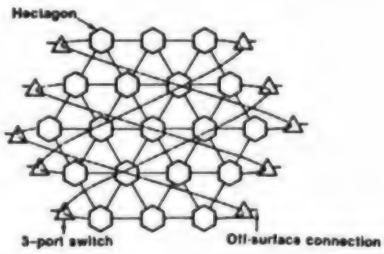


Figure 13: Architecture of the FAIM-1

The FAIM-1 architecture (figure 13) is a planar network of hectagons connected in a hexagonal mesh. At the boarders of the surface, 3-port switches wrap-around the connections and provide communication with the outside world.

Each hectagon has six connections with its neighbors and is constituted by six units: the FRISC, a RISC processor, the SRAM, a structured memory supporting objects, the ISM, which delivers instructions at high speed to the FRISC, the CxAM, a context-addressable memory responsible for some pattern-matching functions, the SPUN, which provides hardware support for unification found in logic programs, and the Post Office, which is responsible for the communications, including the task of rerouting messages addressed to other hectagons.

Each hectagon is a complete computer, capable of sequentially executing a program residing in its memory. Hectagons communicate by exchanging messages.

3.4.2 Connectionist machines

The Connection machine, conceived at MIT [Hillis 85], is now available commercially with 65536 processors. The basic idea is to overcome the Von-Neumann bottleneck by moving the processor intelligence to the memory itself. Thus, the machine is a collection of intelligent memory cells with the capability to communicate with a few other cells.

Each cell (elementar processor) contains only a primitive ALU, a few hundred bits to store the addresses of other cells and a register to hold the cell's internal state. Overall, this machine is claimed to have 1000 times the logical inference performance of current single processor LISP workstations and is extremely fast when the algorithm is able to exploit all the parallelism available.

Other machines may be classified in this class of architectures. NETL [Fahlman 80] and SNAP [Moldovan 85] are based on semantic networks [Findler 79] and the Boltzman machine [Fahlmam 83] tries to model the behavior of neurons in the brain by making each processor's state (which can only be on or off) a probabilistic function of all neighboring processors' state and their associated weight.

4 CONCLUSIONS AND FUTURE TRENDS

Conventional supercomputers still provide the highest raw computing power at a prohibitive cost. Their survival resides in the sequential algorithms inherited from the recent past, but this situation will change over the next 10 or 15 years when a new breed of programmers, educated in a concurrent programming environment, starts producing concurrent algorithms for parallel architectures.

The new computation models and programming styles are inherently parallel, but their development has been smothered by the lack of adequate architectures. This situation is about to change, as it is apparent from this survey.

New parallel architectures will be more and more based on VLSI chips and even on Waffer Scale Integration (WSI), but it is unlikely that massively parallel architectures such as the connectionist machines will find application as true general-purpose computers in the near future.

Conventional computers are acknowledged to be unsuitable for most artificial intelligence tasks, but architectures conceived according to AI models are inefficient when executing conventional, numeric-bound algorithms. We may expect to see as one of the next logical steps the attempt to develop parallel architectures which support efficiently a large spectrum of computing models [Delgado 86]. Only these will truly deserve the name of general-purpose computers.

5 REFERENCES

Ahmed 82 H. Ahmed, J. Delosme and M. Mord, "Highly concurrent computing structures for matrix arithmetic and signal processing", Computer, vol. 15, no. I, pp. 65-82, Jan. 82.

Amamiya 84 M. Amamiya and R. Hasegawa, "Dataflow computing and eager and lazy evaluations", New Generation Computing, vol. 2, no. 2, pp. 105-129, 1984.

Arden 82 B. Arden and R. Ginosar, "MP/C: a multiprocessor/computer architecture", IEEE Transactions on Computers, vol. C-31, no. 31, no. 5, pp. 455-473, May 82.

Arvind 81 Arvind and K. Vinod, "A multiple processor data flow machine that supports generalized procedures", Proc. 8th Int'l Symp. on Computer Architecture, Minneapolis, Minnesota, pp. 291-302, May 81.

Beetem 85 J. Beethem, M. Denneau and D. Weingarten, "The GF11 supercomputer", Proc. 12th Int'l Symp. on Computer Architecture, Boston, MA, pp. 108-115, June 85.

Bibel 85 W. Bibel and B. Buchberger, "Towards a connection machine for logical inference", Future Generation Computer Systems, vol. 1, no. 3, pp. 177-188, Feb. 85.

Brownston 85 L. Brownton, R. Farrel, E. Kant and N. Martin, "Programming expert systems in OPS5", Addison-Wesley, 1985.

Clocksin 84 W. Clocksin and C. Mellish, "Programming in PROLOG", Springer-Verlag, 1984.

Darlington 81 J. Darlington and M. Reeve, "ALICE: a multiprocessor reduction machine for the parallel evaluation of applicative languages", Proc. Int'l Symp. on Functional Programming Languages and Computer Architecture, pp. 32-62, June 81.

Davis 82 A. Davis and R. Keller, "Data flow program graphs", Computer, vol. 15, no. 2, pp. 26-41, Feb. 82.

Davis 84 D. Davis, "English: the newest computer language", High Technology, pp. 59-63, Feb. 84.

Davis 85 A. Davis and S. Robinson, "The architecture of the FAIM-1 symbolic multiprocessing system", Proc. 9th Int'l Joint Conference on Artificial Intelligence, pp. 32-38, Aug. 85.

Delgado 86 J. Delgado, "Preliminar proposal for the design of a new computer", Technical memorandum MT86-1101-9, INESC, Lisbon, May 86.

Dennis 80 J. Dennis, "Data flow supercomputers", Computer, vol. 13, no. 11, pp. 48-56, Nov. 80.

Doman 81 A. Doman, "PARADOCS: a highly parallely dataflow computer and its dataflow language", Microprocessing and Microprogramming, pp. 20-31, (7) 1981.

Eddler 85 J. Eddler et al., "Issues related to MIMD

shared-memory computers: the NYU Ultracomputer approach", Proc. 12th Int'l Symp. on Computer Architecture, Boston, MA, pp. 126-135, June 85.

Enslow 77 P. Enslow, "Multiprocessor organization — a survey", ACM Computing Surveys, vol. 9, no. 1, March 77.

Fahlman 80 S. Fahlman, "Design sketch for a million-element NETL machine", Proc. National Conf. on Intelligence, pp. 249-251, Aug. 80.

Fahlman 83 S. Fahlman, G. Hinton and T. Sejnowski, "Massively parallel architectures for AI: NETL, THISTLE and BOLTZMAN machines", Proc. National Conf. on Artificial Intelligence, pp. 109-113, Aug. 83.

Feng 81 T. Feng, "A survey of interconnection networks", Computer, vol. 14, no. 2, pp. 12-27, Dec. 81.

Findler 79 N. Findler (Ed.), "Associative Networks", Academic Press, 1979.

Franklin 81 M. Franklin, "VLSI performance comparison of Banyan and crossbar communication networks", IEEE Transactions on Computers, vol. C-30, no 4, pp. 283-291, April 81.

Gajski 83 D. Gajski, D. Kuck, D. Lawrie and A. Sameh, "CEDAR — a large scale multiprocessor", Computer Architecture News, pp. 7-11, Jan. 83.

Gehringer 82 E. Gehringer, A. Jones and Z Segall, "The Cm* testbed", Computer, vol. 15, no, 10, pp. 40-53, Oct. 82.

Goto 84 A. Goto, H. Tanaka and T. Moto-oka, "Highly parallel inference machine PIE — goal rewriting model and machine architecture", New Generation Computing, vol. 2, no. 1, pp. 37-58, 1984.

Gottlieb 81 A. Gottlieb and C. Kruskal, "Coordinating parallel processors: a partial unification", Computer Architecture News, pp. 16-24, Oct. 81.

Gottlieb 82 A. Gottlieb and J. Schwartz, "Networks and algorithms for very-large-scale parallel computation", Computer, vol. 15, no. 1, pp. 27-36, Jan. 82.

Gurd 85 J. Gurd, "The Manchester dataflow machine", Future Generation Computer Systems, vol. 1, no. 4, pp. 201-221, June 85.

Halstead 86 R. Halstead, T. Anderson, R. Osborne and T. Sterling, "Concert: design of a multiprocessor development system", Proc. 13th Int'l Symp. on Computer Architecture, Tokyo, Japan, pp. 40-48, June 86.

Haynes 82 L. Haynes, R. Lau, D. Siewiorek and D. Mizell, "A survey of highly parallel computing", Computer, vol. 15, no. 1, pp. 9-24, Jan. 82.

Hillis 85 W. Hillis, "The connection machine", MIT Press, 1985.

Hoare 78 C. Hoare, "Communicating Sequential Processes", Communications of the ACM, vol. 21, no. 8, pp. 666-677, Aug. 78.

Hwang 85 K. Hwang, "Multiprocessor supercomputers for scientific/engineering applications", Computer, vol. 18, no. 6, pp. 57-73, June 85.

Ibbett 85 R. Ibbett, P. Capon and N. Topham, "MU6V: a parallel vector processing system", Proc. 12th Int'l Symp. on Computer Architecture, Boston, MA, pp. 136-144, June 85.

Ito 86 N. Ito, M. Sato, E. Kuno and K. Rokusawa, "The architecture and preliminary evaluation results of the experimental parallel inference machine PIM-D", Proc. 13th Int'l Symp. on Computer Architecture, Tokyo, Japan, pp. 149-156, June 86.

Jones 86 S. Jones, "Using Futurebus in a fifth-generation computer", Microprocessors and Microsystems, vol. 10. no. 2, pp. 69-75, March 86.

Jordan 83 H. Jordan, "Performance measurements on HEP — a pipelined MIMD computer", Proc. 10th Int'l Symp. on Computer Architecture, Stockholm, Sweden, pp. 207-212, June 83.

Kahn 81 K. Kahn, "UNIFORM — a language based upon unification which unifies (much of) LISP, PROLOG and ACT1", Proc. 7th Int'l Joint Conf. on Artificial Intelligence, Vancouver, Canada, pp. 933-939, Aug. 81.

Keller 84 R. Keller and F. Lin, "Simulated performance of a reduction-based multiprocessor", Computer, vol. 17, vol. 7, pp. 70-82, July 84.

Kowalski 79 R. Kolwalski, "Logic for problem solving", Elsevier Science, 1979.

Lint 81 B. Lint and T. Agerwala, "Communication issues in the design and analysis of parallel algorithms", IEEE Transactions on Software Engineering, vol. SE-7, no. 2, pp. 174-188, March 81.

May 83 D. May, "OCCAM", ACM SIGPLAN Notices, vol. 18, no. 4, pp. 69-79, April 83.

Moldovan 85 D. Moldovan and Y. Tung, "SNAP: a VLSI architecture for artificial intelligence processing", Journal of Parallel and Distributed Computing, vol. 2, pp. 109-131, 1985.

Moon 85 D. Moon, "Architecture of the Symbolics 3600", proc. 12th Int'l Symp. on Computer Architecture, Boston, MA, pp. 76-83, June 85.

Nakazaki 85 R. Nakazaki et al., "Design of a high-speed PROLOG machine (HPM)", Proc. 12th Int'l Symp. on Computer Architecture, Boston, MA, pp. 191-197, June 85.

Ohr 85 S. Ohr, "RISC machines", Electronic design, pp. 175-190, Jan. 10, 1985.

Onai 85 R. Onai, M. Aso, H. Shimizu, K. Masuda and A. Matsumoto, "Architecture of a reduction-based parallel inference machine: PIM-R", New Generation Computing, vol. 3, no. 2, pp. 197-228, 1985.

Padua 80 D. Padua, D. Kuck and D. Lawrie, "High-speed multiprocessors and compilation techniques", IEEE Transactions on Computors, vol. C-29, no. 9, pp. 763-776, Sept. 80.

Patel 81 J. Patel, "Performance of processor-memory interconnections for multiprocessors", IEEE Trans-

actions on Computers, vol. C-30, no. 10, pp. 771-780, Oct. 81.

Patterson 85 D. Patterson, "Reduced instruction set computers", Communications of the ACM, vol. 28, no. 1, pp. 8-21, Jan. 85.

Quinton 85 P. Quinton, "Les hyper-ordinateurs", la Recherche, vol. 16, no. 167, pp. 740-749, June 85.

Rieger 81 C. Riedger, R. Trigg and B. Bane, "ZMOB: a new computing engine for AI", Proc. 7th Int'l Joint Conf. on Artificial Intelligence, pp. 955-960, Aug. 81.

Sansonnet 82 J. Sansonnet, m. Castan, C. Percebois, D. Botella and J. Perez, "Direct execution of LISP on a list-directed architecture", Proc. Symp. on Architectural Support for Programming Languages and Operating Systems, Palo Alto, CA, pp. 132-139, March 82.

Scarborough 86 R. Scarborough and H. Kolsky, "A vectorizing FORTRAN compiler", IBM Journal of Research and Development, vol. 30, no. 2, pp. 163-171, March 86.

Seltz 85 C. Seitz, "The Cosmic cube", Communications of the ACM, vol. 28, no. 1, pp. 22-33, Jan. 85.

Shaw 81 D. Shaw, "Non-Von: a parallel machine architecture for knowledge based information processing", Proc. 7th Int'l Joint Conf. on Artificial Intelligence, pp. 961-963, Aug. 81.

Shaw 85 D. Shaw, "Non-Von's applicability to three AI task areas", proc. 9th Int'l Joint Conf. on Artificial Intelligence, pp. 61-72, Aug. 85.

Siegel 79 H. Siegel, "A model of SIMD machines and a comparison of various interconnection networks", IEEE Transactions on Computers, vol. C-28, no. 12, pp. 907-917, Dec. 79.

Simmons 80 G. Simmons and P. Fisher, "TDMP: a dataflow processor", Proc. Int'l Conf. on Circuits and Computers, New York, pp. 737-741, Oct. 80.

Stolfo82 S. Stolfo and D. Shaw, "DADO: a tree-structured machine architecture for production systems", Proc. National Conf. on Artificial Intelligence, pp. 242-246, 1982.

Strevens 85 C. Strevens, "The transputer", Proc. 12th Int'l Symp. on Computer Architecture, Boston, MA, pp. 292-300, June 85.

Takeuchi 83 I. Takeuchi, H. Okuno and N. Ohsato, 'TAO — a harmonic mean of LISP, PROLOG and SMALLTAKK", SIGPLAN Notices, vol. 18, no. 7, pp. 65-74, July 83.

Treleaven 80 P. Treleaven and G. Mole, "A multiprocessor reduction machine for user-defined reduction languages", Proc. 7th Int'l Symp. on Computer Architecture, pp. 121-130, May 80.

Treleaven 82a P. Treleaven, D. Brownbridge and R. Hopkins, "Data-driven and demand-driven computer architecture", ACM Computing Surveys, vol. 14, no 1, pp. 93-143, March 82.

Treleaven 82b P. Treleaven and I. Lima, "Japan's fifth generation computer systems", Computer, vol. 15, no. 8, pp. 79-88, Aug. 82.

Treleaven 86 P. Treleaven, A. Refenes, K. Lees and S. McCabe, "Computer architectures for artificial intelligence", Technical Report, University College London, UK, March 86.

Waldrop 86 M. Waldrop, "The Connection machine goes commercial", Science, vol. 232, pp. 1090-1091, May 86.

Walker 85 P. Walker, "The transputer", Byte, pp. 219-235, May 85.

Weiss 85 R. Weiss, "Computer architectures: varied blueprints will lift system speeds to dizzying heights", Electronic Design, pp. 83-92, May 30, 1985.

Winston 81 P. Winston and B. Horn, "LISP", Addison-Wesley, 1981.

Wu 80 C. Wu and T. Feng, "On a class of multistage interconnection networks", IEEE Transactions on Computers, vol. C-29, no. 8, pp. 694-702, Aug. 80.

Yasuhara 84 H. Yasuhara and K. Nitadori, "ORBIT: a parallel computing model of PROLOG", New generation Computing, vol. 2, no. 3, pp. 277-288, 1984.

SOBRE O MOVIMENTO RELATIVISTA DE UMA BARRA INDEFORMÁVEL*

J. Cayolla, Professor do ISEL
Engenheiro da Siderurgia Nacional

SUMMARY

A study of the unidimensional movement of an undeformable bar (in the sense of Born) has been carried out with total generality.

Derivation methods of the relativistic transformation formulal are presented, the analysis and physical interpretation being illustrated by means of a geometrical description.

SUMÁRIO

Estuda-se o movimento unidimensional de uma barra indeformável no sentido de Born, com total generalidade, e apresentam-se métodos de dedução das respectivas fórmulas relativistas de transformação de coordenadas, ilustrando-se a análise e a interpretação física com uma representação geométrica.

I — Introdução

Todas as exposições da Teoria da Relatividade começam, explícita ou implicitamente, pela consideração de barras iguais em repouso em diferentes referenciais de inércia, movendo-se, portanto, umas em relação às outras com velocidades constantes. Em conformidade com a Mecânica Relativista — neste aspecto em absoluto idêntica à Newtoneana — estes movimentos podem manter-se por inércia, isto é, sem a intervenção de quaisquer forças exteriores. São estas barras, naturalmente consideradas indeformáveis e que podemos supor graduadas, que nos servem — nem que seja apenas mentalmente — como instrumentos de medida das distâncias associadas aos diferentes referenciais, ou seja, para falarmos uma linguagem mais directamente ligada às experiências concretas, para medir os comprimentos dos corpos em repouso naqueles referenciais. Estas operações de medida exigem, naturalmente, deslocamentos das barras, para as levar duma região para outra de um mesmo referencial.

Em vez de duas barras iguais em repouso em dois referenciais diferentes, podemos, em alternativa, considerar uma só barra, inicialmente em repouso num referencial e que depois é acelerada e retardada, de modo a ficar em repouso no outro. Estes deslocamentos com aceleração são movimentos não de inércia em que sobre as barras se exercem, necessariamente, forças exteriores.

Em regra, nos textos de Relatividade, não nos preocupamos com estes movimentos, porque é aceite, desde o início e implicitamente, a hipótese de as barras se manterem sem alterações e, portanto, com o mesmo comprimento, **antes** e **depois** desses períodos de transição em que são aceleradas, logo sujeitas às referidas forças exteriores.

O objectivo do presente trabalho é estudar o que se passa durante as fases em que há aceleração, em termos de estabelecer as respectivas fórmulas de transformação de coordenadas mais gerais.

Sublinha-se que a escrita da equação diferencial do movimento de uma barra é, desde logo, um problema de Elasticidade, que se põe de igual modo em Física Clássica e em Relatividade. A sua resolução exige o conhecimento prévio da lei elástica do material. Só o facto de a Elasticidade Relativista ser um capítulo quase ignorado nos tratados de Relatividade faz com que estas equações relativistas não sejam escritas com mais frequência. De qualquer modo, a Elasticidade permite-nos, em princípio e tanto em Relatividade como em Física Clássica, resolver — conhecida a lei elástica — os seguintes dois tipos de problemas:

a) A partir do conhecimento das forças exteriores que

* Agradeço ao Prof. A. Brotas, não só a sugestão deste tema de trabalho, mas também a crítica construtiva do meu manuscrito inicial.
Original recebido para publicação em 15/7/86.

se exercem durante o movimento sobre os pontos duma barra e das respectivas condições iniciais — posição e velocidade desses pontos sobre uma hipersuperfície do género espaço — determinar, por integração da equação diferencial, a solução, ou seja, a equação finita que descreve o movimento.

b) A partir da equação que descreve o movimento duma barra, determinar as forças exteriores que tornam possível aquele movimento.

O facto de as equações diferenciais do movimento de diferentes barras dependerem das respectivas densidades e leis elásticas ([1], [2] e [3]) faz com que cada problema tenha um carácter particular, não permitindo que dele se tirem ilações gerais sobre a estrutura do espaço-tempo ao nível da Relatividade Restrita, isto é, independentemente da natureza particular da matéria existente.

Há, no entanto, uma questão cinemática que se apresenta de igual modo para todas as barras, já que é independente das suas características elásticas, a qual ganha, por isso, um carácter geral que não pode deixar de despertar o nosso interesse. A questão é esta: é possível imaginar uma barra que, mantendo-se sempre indeformável, passe do estado de repouso num referencial para o estado de repouso noutro, descrevendo com exactidão e sem dificuldades interpretativas, o que ocorre no entretanto?

Em Física Clássica a resposta positiva é imediata. Mostraremos na sequência que em Relatividade a resposta continua a ser positiva, desde que a barra não inclua um certo ponto singular, que existe sempre a distância finita; logo a resposta deve referir reservas interpretativas no caso (abstracto) de barras ilimitadas, devido à inclusão daquele ponto.

Usaremos uma representação geométrica, que julgamos original, para pôr em evidência estes resultados.

II — A métrica "própria" dos corpos em movimento

Comecemos por uma breve discussão da noção de indeformabilidade relativista, primeiramente considerada por Born, em 1909 [4], e que a seguir utilizaremos.

Sejam t e x^i (i = 1, 2, 3) o tempo e as coordenadas espaciais de um referencial de inércia S, e $\bar{x}^j$ (j = 1, 2, 3) as coordenadas "fixas" de um corpo contínuo, no sentido de que a cada ponto desse corpo corresponde um conjunto de valores constantes dos $\bar{x}^j$.

O movimento do corpo pode ser descrito à maneira de Lagrange pelas equações

$$x^i = x^i\,(\bar{x}^j,\ ct) \tag{1}$$

ou, fazendo $x^4 = \bar{x}^4 = ct$, por

$$x^\alpha = x^\alpha\,(\bar{x}^\beta);\ (\alpha,\ \beta = 1,\ 2,\ 3,\ 4). \tag{1'}$$

Usando

$$\bar{g}_{\alpha\beta} = \frac{\partial x^\theta}{\partial \bar{x}^\alpha}\ \frac{\partial x^\gamma}{\partial \bar{x}^\beta}\ g_{\theta\gamma} \tag{2}$$

$$c\,d\tau = (\bar{g}_{44})^{1/2}\ d\bar{x}^4 + (\bar{g}_{44})^{-1/2}\ \bar{g}_{i4}\ d\bar{x}^i, \tag{3}$$

onde τ é o tempo próprio local, e pondo

$$\gamma_{ij} = -\bar{g}_{ij} + \bar{g}_{i4}\,\bar{g}_{j4}\,(\bar{g}_{44})^{-1}, \tag{4}$$

podemos escrever, sucessivamente,

$$ds^2 = -\sum_i (dx^i)^2 + (dx^4)^2 = g_{\theta\gamma}\,dx^\theta\,dx^\gamma = \bar{g}_{\alpha\beta}\,d\bar{x}^\alpha\,d\bar{x}^\beta =$$

$$= -\gamma_{ij}\,d\bar{x}^i\,d\bar{x}^j + c^2\,(d\tau)^2 = -dl^2 + c^2\,(d\tau)^2. \tag{5}$$

Numa região em que o corpo não sofra acelerações, quer dizer, em que esteja durante um intervalo de tempo finito imóvel num referencial de inércia, a sua métrica espacial própria é, indubitavelmente, dada por

$$dl^2 = \gamma_{ij}\,d\bar{x}^i\,d\bar{x}^j \tag{6}$$

e neste caso a forma diferencial $d\tau$, definida em (3), é integrável, sendo o correspondente τ o tempo marcado por possíveis relógios fixos nos diferentes pontos do corpo, os quais se mantêm acertados entre si.

No caso de haver acelerações, $d\tau$ deixa de ser integrável, o que significa que, embora τ continue a ser interpretável como o tempo marcado por relógios fixos no corpo, estes relógios já não se mantêm acertados entre si.

Nesta hipótese de haver acelerações, admitir que a métrica própria continua a ser dada por (6) é admitir que as acelerações nenhuma influência têm sobre essa métrica.

Fisicamente isso significa que os observadores de um referencial S, para avaliarem a métrica própria de um corpo que se desloca diante deles, o devem dividir em regiões tão pequenas que nelas a velocidade seja praticamente uniforme, para em seguida — admitindo que tudo se passa como se essas regiões estivessem imóveis e não aceleradas, embora noutros referenciais de inércia — usar (6), entrando, portanto, nos cálculos com os valores das velocidades, mas ignorando as acelerações.

Este passo, ou seja, a aceitação da validade de (6) no caso geral de haver acelerações, é dado por quase todos os autores, enquanto alguns evitam pisar este terreno, talvez exactamente devido a esta passagem.

Assim, não encontramos na bibliografia alternativa a (6) e podemos avançar desde já dois argumentos, que nos parecem válidos, no sentido de que tal alternativa não deva mesmo existir.

Em primeiro lugar está o facto de em (2) e (4) não figurarem quaisquer derivadas segundas dos x^i.

Em segundo lugar temos que uma generalização de (6) que tivesse em conta as acelerações se traduziria por uma generalização das fórmulas de transformação de Lo-

renz, aí introduzindo um termo, forçosamente de dimensão nula e que fosse composição monomial de c, de dimensão LT^{-1}, com a aceleração γ, de dimensão LT^{-2}, o que logo mostra que os expoentes desta hipotética composição são necessariamente nulos.

Estes argumentos parecem-nos suficientemente sólidos para, como aliás a maioria dos autores, aceitarmos no seguimento a validade de (6) com toda a generalidade.

★ ★ ★

É a evolução da métrica própria γ_{ij} no tempo que nos permite dizer se uma região de um corpo contínuo está a dilatar-se, ou a contrair-se.

Como regra geral as fórmulas (4) conduzem a

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}(\bar{x}^{\alpha}) = \gamma_{ij}(\bar{x}^{k}, ct); \ (k = 1, 2, 3) \qquad (7)$$

mas em certos casos particulares pode ser

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ij}(\bar{x}^{k}), \text{ ou } \frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial t} = 0. \qquad (8)$$

Estas condições (8) significam que a distância própria entre dois pontos vizinhos, $\bar{x}^i$ e $\bar{x}^i + d\bar{x}^i$, é constante, ou seja, que o corpo se mantém **indeformável**, na região e durante o período em que se verifica (8).

As condições geométricas (8) são precisamente as adoptadas por Born em 1909 para definir "corpo rígido relativista", sendo esta também, como já dissemos, a definição, implícita ou explicitamente, aceite em quase toda a literatura especializada.

Mas Born não fez qualquer distinção entre "rígido" e "indeformável". O seu "corpo rígido" é, como vimos, o corpo indeformável. Críticas posteriores mostraram porém, e com toda a evidência [5], a necessidade de distinguir uma coisa da outra. Indeformável é uma noção geométrica. Rígido é uma noção física. O "corpo rígido" só pode ser entendido como o menos deformável sob a acção de forças. Em Física Clássica nada nos impede de o conceber como idêntico ao indeformável. Todavia, em Relatividade o "rígido" só pode ser o corpo (deformável) em que as ondas se propagam com a velocidade máxima c, como mostraram McCrea e Hogarth [9]. A nossa posição é de concordância com esta definição relativista de "rígido", diferente, portanto, da de "indeformável", que é a dada por (8) e utilizada no seguimento do presente texto.

III — Os movimentos possíveis de uma barra indeformável

No caso a uma dimensão, que nos interessa agora considerar, as expressões anteriores tomam a forma

$$ds^2 = -(dx)^2 + (dx^4)^2 = \\ = \bar{g}_{11}(d\bar{x})^2 + 2\bar{g}_{14}\, d\bar{x}\, d\bar{x}^4 + \bar{g}_{44}(d\bar{x}^4)^2 \qquad (9)$$

$$x = x(\bar{x}, \bar{x}^4) \qquad \left(\text{sendo obrigatoriamente } \frac{\partial x}{\partial t} \leqslant c\right)$$

$$dx^4 = c\,dt = d\bar{x}^4 \qquad (10);$$

$$\bar{g}_{11} = -\left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}}\right)^2; \ \bar{g}_{14} = -\frac{\partial x}{\partial \bar{x}}\,\frac{\partial x}{\partial \bar{x}^4}; \ \bar{g}_{44} = 1 - \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}^4}\right)^2; \qquad (11)$$

$$c\,d\tau = \left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}^4}\right)^2\right]^{1/2} d\bar{x}^4 - \\ - \frac{\partial x}{\partial \bar{x}}\,\frac{\partial x}{\partial \bar{x}^4}\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}^4}\right)^2\right]^{-1/2} d\bar{x} \qquad (12) \text{ e}$$

$$\gamma_{11} = \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}^4}\right)^2\right]^{-1} \\ ds^2 = -\gamma_{11}(d\bar{x})^2 + c^2(d\tau)^2. \qquad (13)$$

A condição de indeformabilidade escreve-se então

$$\gamma_{11} = \gamma_{11}(\bar{x}), \text{ ou } \frac{\partial \gamma_{11}}{\partial \bar{x}^4} = 0 \qquad (14).$$

Fazendo a mudança de coordenadas adicional

$$\bar{\bar{x}} = \bar{\bar{x}}(\bar{x}), \text{ com } \left(\frac{\partial \bar{\bar{x}}}{\partial \bar{x}}\right)^2 = \gamma_{11}(\bar{x}) \qquad (15),$$

que se traduz pela escolha de uma coordenada "fixa" mais conveniente, como já se verá, (14) e a segunda de (13) escrevem-se, mais simplesmente,

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \bar{\bar{x}}}\right)^2 + \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}^4}\right)^2 = 1 \\ ds^2 = -(d\bar{\bar{x}})^2 + c^2(d\tau)^2 \qquad (16)$$

a distância dl entre dois pontos vizinhos da barra, medida localmente no inferencial próprio, é dada por $dl = d\bar{\bar{x}}$, logo $\bar{\bar{x}}$ é uma coordenada "fixa" e "euclideana" do sistema da barra.

A primeira das equações (16) permite-nos, pois, estudar, **com total generalidade**, os possíveis movimentos da barra indeformável.

O seu integral completo escreve-se

$$x = a\bar{\bar{x}} \pm (1 - a^2)^{1/2}\, x^4 + C, \qquad (17)$$

sendo a e C constantes de integração independentes, com a única restrição $-1 \leqslant a \leqslant +1$, para não sairmos do campo real.

As soluções correspondentes a valores particulares de a e C descrevem as translações uniformes da barra. Em cada um destes movimentos particulares a barra mantém-se permanentemente imóvel num determinado referencial de inércia. (Veremos na sequência que nos outros tipos de movimento mais gerais a barra indeformável continua a estar sempre imóvel em referenciais de inér-

cia, embora estes referenciais mudem de instante para instante).

O d τ dado por (12) é integrável no caso destas soluções particulares. O τ e o $\bar{\bar{x}}$ são, portanto, nestes casos, o tempo e a coordenada espacial do referencial da barra. Na notação habitual escreveríamos $\bar{\bar{x}} = x'$ e $\tau = t'$. Fazendo $a = (1-\beta^2)^{1/2}$, encontramos as fórmulas de transformação de Lorenz na sua forma habitual, como, aliás, era de esperar.

Demonstra-se facilmente que a equação (16) não tem integrais singulares. mas tem um número infinito de integrais gerais, **os quais, associados aos particulares, descrevem, portanto, a totalidade dos possíveis movimentos da barra indeformável.** Os integrais gerais constroem-se fazendo em (17) $C = \varphi(a)$ — definindo a forma da função φ o integral a construir — e eliminando depois "a" entre as duas equações

$$x = a\bar{\bar{x}} \pm (1-a^2)^{1/2} x^4 + \varphi(a)$$
$$\frac{\partial x}{\partial a} = \bar{\bar{x}} \pm a(1-a^2)^{-1/2} x^4 + \dot{\varphi}(a). \qquad (19)$$

No caso simples de $\varphi(a) = ka$, com k constante, obtém-se a solução

$$x = \pm [(x^4)^2 + (k + \bar{\bar{x}})^2]^{1/2}, \qquad (20)$$

que corresponde à chamada transformação de Kottler-Möller, [7] e [8].

Vejamos algumas propriedades da solução (20).

a) Seja um referencial S', de coordenadas (x', $x^{4'} = ct'$), relacionadas com as (x, x^4) de S pelas fórmulas de transformação de Lorenz.

$$x = (x' + \beta x^{4'})(1-\beta^2)^{-1/2}; \quad x^4 = (x^{4'} + \beta x')(1-\beta^2)^{-1/2}. \qquad (21)$$

Substituindo estas expressões em (20) obtemos, sem dificuldade,

$$x' = \pm [(x^{4'})^2 + (k + \bar{\bar{x}})^2)]^{1/2}, \qquad (22)$$

expressão que é exactamente igual à (20) anterior. A própria constante k é a mesma. Exprimimos este resultado dizendo que a solução (20) é invariante numa transformação de Lorenz homogénea.

Notemos que esta invariância é bastante curiosa.

De facto, não se trata de uma simples invariância de equações, como é habitual em Teoria da Relatividade, *mas de invariância de uma solução*, o que já não é usual. (As soluções particulares (17), por exemplo, não são invariantes, visto que o "a" se altera na mudança de referencial.)

b) A velocidade dos pontos da barra escreve-se

$$v = c\frac{\partial x}{\partial x^4} = \pm c\, x^4 [(x^4) + (k + \bar{\bar{x}})^2]^{-1/2}. \qquad (23)$$

No instante t = 0 temos v = 0 em todos os pontos da barra, inclusive, portanto, $\bar{\bar{x}} = -k$, como se vê facilmente levantando a respectiva indeterminação aparente. Todavia, neste ponto $\bar{\bar{x}} = -k$ encontramos $v = \pm c$ para $x^4 = 0$, resultado que discutiremos adiante.

Em todos os outros instantes a velocidade de todos os pontos da barra é diferente de zero e tende assimptoticamente para c quando x^4 aumenta.

c) Quanto à aceleração própria, γ_o, de cada ponto da barra, ou seja, a aceleração em cada instante medida no referencial próprio, por oposição a γ, medida em S, tem-se, a partir de (23) e utilizando as fórmulas habituais,

$$\gamma = c^2 \frac{\partial^2 x}{\partial x^{4^2}} = \pm (k + \bar{\bar{x}})^2 [(x^4)^2 + (k + \bar{\bar{x}})^2]^{-3/2} \qquad (24)$$

e

$$\gamma_0 = \gamma [1 - (\frac{\partial x}{\partial x^4})^2]^{-3/2} = \pm c^2 (k + \bar{\bar{x}})^{-1} \qquad (25).$$

A aceleração própria é, portanto, constante em cada ponto, mas esta constante depende de $\bar{\bar{x}}$, tendo um sinal para $\bar{\bar{x}} > -k$ e o contrário para $\bar{\bar{x}} < -k$.

Levantada a indeterminação, vê-se que no ponto $\bar{\bar{x}} = -k$ a velocidade é $\mp c$ em $x^4 < 0$ e $\pm c$ em $x^4 > 0$. A aceleração deste ponto é, pois, nula em todos os instantes, salvo em $x^4 = 0$, em que é infinita, quer dizer, o diagrama de γ versus x^4 é constituído por uma recta, $\gamma = 0$, $\forall x^4 = 0$, e dois pontos isolados em $+\infty$ e $-\infty$ para $x^4 = 0$.

Notemos ainda que, sendo $\gamma_0(0)$ a aceleração no ponto $\bar{\bar{x}} = 0$, temos

$$k = \frac{c^2}{\gamma_0(0)} \qquad (26)$$

quer dizer, dois observadores que estudem o mesmo movimento, mas usem dois sistemas de coordenadas fixas diferentes, $\bar{\bar{x}}$ e $\bar{\bar{x}}'$, relacionadas por $\bar{\bar{x}} = \bar{\bar{x}}' + b$, caracterizam o movimento por duas equações (20), com constantes k e k' relacionadas por $k = k' - b$. Cada movimento é, portanto, inteiramente caracterizado pela indicação do ponto com a singularidade cinemática de a aceleração ser infinita em $x^4 = 0$. A constante k é, simplesmente, a distância desse ponto à origem $\bar{\bar{x}} = 0$ da coordenada utilizada.

d) Seja qual for o referencial de inércia S', há sempre um instante de S' em que, nele, toda a barra está imóvel em S'.

Isto decorre directamente de *a*) e *b*).

As propriedades *a*), *b*), *c*) e *d*) caracterizam completamente os movimentos do tipo (20), cuja forma é, obviamente, generalizável a

$$x + k_3 = \pm [(k_2 + \bar{x}^4)^2 + (k_1 + \bar{\bar{x}})^2]^{1/2}. \qquad (20)$$

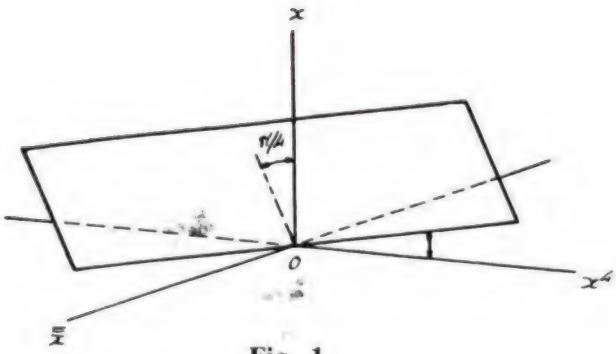


Fig. 1

IV — Interpretação geométrica

Vejamos agora uma interpretação geométrica elucidativa de todos estes resultados no universo tridimensional de eixos ontogonais $x\bar{x}x^4$.

Neste Universo euclideano as soluções particulares (17), ou seja, as de Lorenz, são representadas por planos, que designaremos igualmente por S', os quais fazem todos um ângulo de $\pi/4$ com o eixo $\overline{ox}$. Se a transformação for homogénea, este plano passa pela origem e pode ser definido, por exemplo, pelo ângulo α que a sua intersecção com $\bar{x}ox^4$ faz com ox^4, (Fig. 1).

Logo os integrais gerais, construídos pela técnica analítica (19) são envolventes de subfamílias destes planos, extraídas da família geral com os dois parâmetros a e C. Estas envolventes são, portanto, sempre superfícies regradas, todas satisfazendo à propriedade geral de em cada um dos seus pontos fazer um ângulo de $\pi/4$ com o eixo $\overline{ox}$. Isto evidencia, desde logo, a propriedade, também geral — excepto, mas apenas parcialmente, se estas superfícies tiverem linhas nodais — de haver sempre um referencial de inércia, isto é, um plano tangente do tipo S', tal que, num certo instante de S' toda a barra está em repouso em S'.

Os cones de abertura $\pi/2$ e eixo paralelo a $\overline{Ox}$ são os integrais gerais do tipo (20'). Vemos, claramente, como movimentos deste tipo permitem a uma barra passar de um movimento com velocidade constante, descrito por um certo plano S' tangente ao cone, para outro movimento, com velocidade também constante, descrito por outro plano igualmente tangente ao mesmo cone. A superfície cónica entre as geratrizes de contacto com aqueles dois planos é o lugar geométrico das linhas de universo dos pontos da barra durante o movimento acelerado que a leva, mantendo-se sempre indeformável, do estado de repouso no primeiro referencial S', ao estado de repouso no segundo referencial S'[1].

[1] As linhas nodais só aparecem se considerarmos superfícies constituídas por porções finitas de subfamílias distintas, por exemplo, por porções de cones e planos que se intersectam; nestas intersecções, linhas nodais da superfície, são descontínuas as velocidades, $\partial x/\partial x^4$, e as contracções de Lorenz locais, $\partial x/\partial \bar{x}$. Vê-se, porém, que, mesmo nestes casos abstractos, há sempre, em cada instante, um referencial S' no qual uma porção não infinitesimal da barra está em repouso em S' e nesse seu instante.

A título de exemplo ilustrativo, vê-se que a solução de Kottler-Möller, que é do tipo (20), caso particular de (20'), é representada pela superfície cónica com o vértice V na posição $\bar{x} = -k$ (Fig. 2), a qual descreve todas as propriedades do movimento atrás assinaladas.

Assim, o plano $x^4 = 0$ intersecta o cone segundo as geratrizes AA' e BB', o que significa que neste instante toda a barra está em repouso em S. AA' corresponde a uma barra com o mesmo sentido de graduação que $ox\,(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}} = +1)$ enquanto que BB' corresponde à mesma barra, mas com o sentido de graduação invertido $(\frac{\partial x}{\partial \bar{x}} = -1)$. A consideração de instantes posteriores $x^4>0$, ou anteriores $x^4<0$, corresponde a cortar o cone por um plano normal a $\overline{ox^4}$, o que define dois ramos de hipérbole, vistos em perspectiva na mesma Fig. 2 e de face, isto é, em projecção sobre $o\bar{x}x$ na Fig. 3.

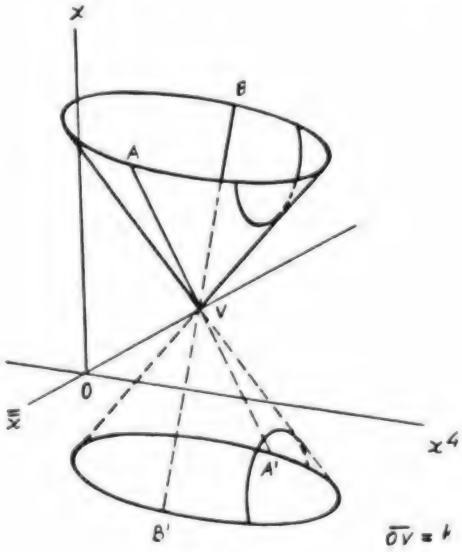


Fig. 2

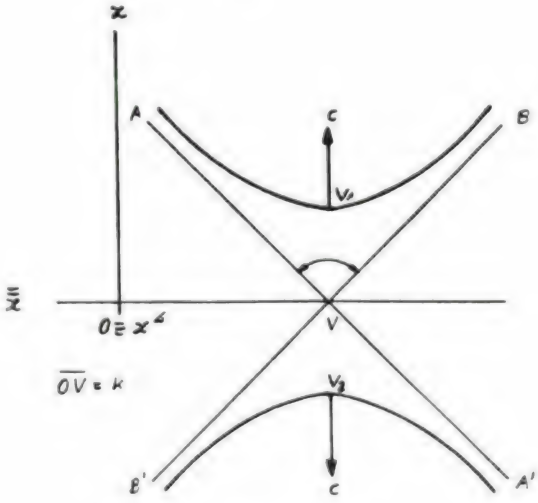


Fig. 3

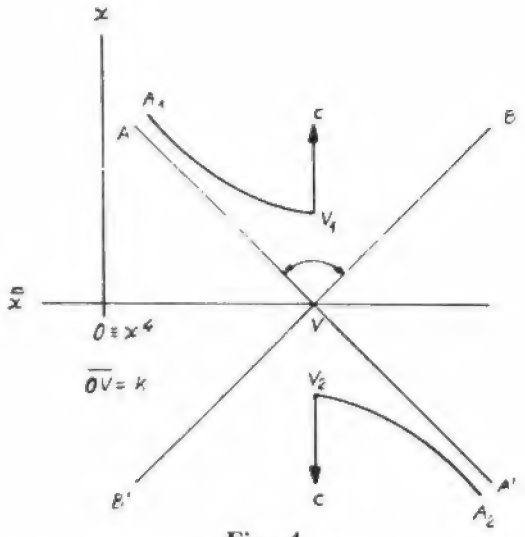


Fig. 4

O vértice V, ponto da barra também em repouso em $x^4 = 0$, é o ponto singular que apresenta a descontinuidade na aceleração. De facto, para $x^4 \neq 0$ ele desloca-se ao longo das geratrizes que fazem um ângulo de $\pi/4$ com $\overline{ox}^4$ e $\overline{ox}$, o mesmo é dizer que se desloca com a velocidade $\pm c$; $(\partial x/\partial x^4)_{V_1} = +1$ para o vértice V_1 do ramo superior da hipérbole (quando $x^4>0$), e $\partial x/\partial x^4 = -1$ para o vértice V_2 do ramo inferior, na mesma época.

Em V_1 e V_2 a contracção de Lorenz deve, pois, ser total, o que geometricamente, é evidenciado pela estacionaridade local da hipérbole na vizinhança destes pontos, ou seja, por $(\partial x/\partial \bar{x})_{V_1,V_2} = 0$.

Todavia, o facto de a hipérbole ter dois ramos e ambos incluindo um ponto cinematicamente singular, levanta dificuldades interpretativas, ao que julgamos, deixando as seguintes duas únicas alternativas.

A primeira interpretação é a seguinte (Fig. 4).

Se suposermos que a barra, observada em repouso em S no instante $t = 0$, $x^4 = 0$, é representada pela geratriz AA', então parece lógico que para $x^4>0$ a representação seja constituída **simultaneamente** pelos seus **hemirramos** superior, V_1A_1 e inferior, V_2A_2.

Mas isto implica que em $x^4 = 0$ a barra sofra uma **ruptura** súbita no ponto singular V, separando-se em duas hemibarras, V_1A_1 e V_2A_2, que progridem respectivamente para $+\infty$ e $-\infty$ de S.

Isto significa que, **embora a barra se apresente sempre íntegra e ilimitada nos dois sentidos no seu referencial próprio**, quando observada de S ela mostra uma solução de continuidade — com a única excepção do instante $t = 0$, $x^4 = 0$ em que é vista inteira e em repouso — isto é, em cada outro instante de S há um infinito contínuo de valores de x (variável no tempo) a **que não corresponde qualquer valor de $\bar{x}$.** Por outras palavras, se um observador de S pretender fazer uma descrição completa do fenómeno, portanto, de $-\infty$ a $+\infty$ no seu tempo, ele dirá que em instantes **anteriores** a $t = 0$ observa duas hemibarras, vindas de $-\infty$ e de $+\infty$ e **limitadas** numa extremidade pelos pontos V_1 e V_2, deslocando-se, respectivamente, à velocidade $-c$ para o ponto V_1, vindo de $+\infty$, e $+c$ para o ponto V_2, vindo de $-\infty$. Bruscamente estes pontos no instante $t = 0$ estacionam em S, perfazendo a barra completa, em repouso e com os pontos V_1 e V_2 coincidentes com $x = 0$ para **imediatamente** retomarem a velocidade c, mas em sentido inverso, isto é, V_1 passa a deslocar-se com a velocidade $+c$, de regresso a $+\infty$, e V_2 adquire a velocidade $-c$, de regresso a $-\infty$.

Note-se que o estudo da outra possível barra, também observada instantaneamente em repouso em $t = 0$ de S, mas com a graduação invertida, $(\partial x/\partial \bar{x} = -1)$, isto é, aquela a que corresponde a geratriz BB' nas Figs. 2 e 3, é inteiramente análogo, em termos, portanto, de outras duas hemibarras com movimento idêntico ao atrás descrito e diferindo daquelas outras apenas no sentido da graduação de $\bar{x}$.

Fica assim completa, com um total de 4 hemibarras, esta primeira interpretação.

A segunda interpretação é a seguinte (Fig. 3).

Cada ramo de hipérbole representa uma barra dupla, ou completamente dobrada (2 valores de $\bar{x}$ para o mesmo valor de x), as respectivas singularidades V_1 e V_2 correspondendo a pontos "extremos", isto é, **para além dos quais a barra não apresenta continuidade quando observada de S.** V_1 desloca-se à velocidade $-c$, desde $x = +\infty$ a $x = 0$, quando $t = 0$, único ponto em que se anula bruscamente a velocidade, tomando logo o valor $+c$, de regresso a $x = +\infty$. O movimento da outra barra dobrada que se observa com a extremidade V_2 em S, é simétrico do que se acabou de descrever.

Esta interpretação parece menos satisfatória do que a anterior. Na verdade e por um lado, não se salva do facto de cada uma das barras dobradas ser, na realidade, uma dupla hemibarra, o mesmo é dizer que, quando consideradas simultaneamente estas duas duplas hemibarras a interpretação está novamente caída na estranheza da solução de continuidade. E, por outro lado, equivale a admitir, sem ganho evidente do ponto de vista da descrição física, que no instante de repouso, $t = 0$, $x^4 = 0$, o que se observa em S são duas hemibarras dobradas, descritas, respectivamente, pelas hemigeratrizes AVB e B'VA' (Fig. 2), o que só nesse instante completa **aparentemente** as duas barras AVA' e BVB' da primeira interpretação.

Note-se que estas dificuldades interpretativas não são apenas decorrentes de se poder considerar, abstractamente, barras ilimitadas, logo incluindo necessariamente o ponto singular; na verdade elas aparecem, igualmente, para barras finitas, desde que incluam aquele ponto, visto que este se situa à distância finita $k = c^2/\gamma_0(0)$ de $\bar{x} = 0$. A razão profunda do comportamento singular do ponto V deve residir no facto de se ter feito um estudo puramente cinemático e duma barra com a única condição de ser indeformável no sentido de (8).

Uma barra concreta, material e finita, nunca pode incluir aquele ponto singular — **embora ele esteja no seu prolongamento virtual** — pela simples razão de que, devendo ter esse ponto, num certo instante, aceleração infinita, teria que existir, nele aplicada se pertencesse à barra, uma força infinita, o que é impossível.

Note-se ainda que, em ambas as interpretações, quando t aumenta a velocidade de **todos** os pontos da barra tende para $\pm c$ (Fig. 5): cada hemibarra começa e termina por ser observada em S como um único ponto no infinito, deslocando-se à velocidade c ($\lim_{x^4 \to \pm\infty} \partial x/\partial \bar{x} = 0$; $\forall x$).

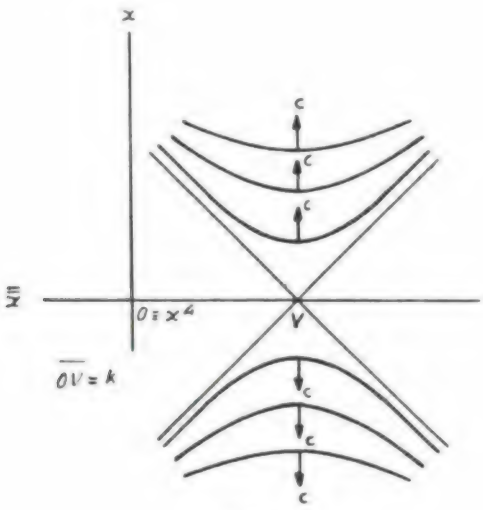


Fig. 5

V — Método analítico alternativo na construção de integrais gerais

O método clássico da Análise para a busca de integrais gerais é o exposto em (19), o qual, todavia, apresenta dificuldades de concretização, se a função $\varphi(a)$ não for simples. A interpretação geométrica referida pode ajudar naquela busca, pela via da Geometria Analítica, já que, como se disse, aqueles integrais são envolventes de subfamílias extraídas da família de planos (17).

Vamos agora apresentar um outro método, analítico, com a vantagem de permitir a construção do integral pretendido a partir do conhecimento do movimento de um ponto da barra.

Seja $\bar{\bar{x}} = \bar{\bar{x}}_0$ esse ponto. No caso mais geral o seu movimento é descrito em S por uma função $x = x(x^4)$, com $\partial x/\partial x^4 \leqslant 1$, a que corresponde uma curva no espaço x, $\bar{\bar{x}}$, x^4. Cada ponto desta curva, em conjunto com o valor local da derivada, define, naquele espaço, um plano S', associado ao referencial de inércia S', em que o ponto $\bar{\bar{x}}_0$ está imóvel. A envolvente de todos os planos S' correspondentes aos diferentes pontos da curva, é superfície regrada, que descreve no espaço x, $\bar{\bar{x}}$, x^4 o movimento de toda a barra indeformável.

Analiticamente, sendo $x = g(t)$ a descrição em S do movimento do ponto $\bar{\bar{x}}_0$ da barra, em todo o instante t^* (de S') $\bar{\bar{x}}_0$ está imóvel num referencial S' que se desloca em relação a S com a velocidade $v = \dot{g}(t^*)$.

Os outros pontos da barra (simultaneamente em S') têm, em S, as coordenadas

$$\begin{aligned} x &= g(t^*) + (\bar{\bar{x}} - \bar{\bar{x}}_0)\,(1-\beta'^2)^{-1/2} \\ t &= t^* + (\bar{\bar{x}} - \bar{\bar{x}}_0)\,(1-\beta'^2)^{-1/2} \\ \beta' &= \frac{\dot{g}(t^*)}{c} \end{aligned} \tag{27}$$

Eliminando t^* em (27), obtemos a equação do movimento da barra em S que satisfaz à condição de indeformabilidade. No caso mais geral parece possível que o ponto V, com a singularidade cinemática, seja eventualmente móvel sobre a barra. O estudo destes aspectos foi deixado para trabalho posterior.

BIBLIOGRAFIA

[1] Brotas, A. e Fernandes J.C. — "A lei de Hooke relativista", "Técnica", 461, (1980).

[2] Brotas, A. e Fernandes J.C. — "A equação relativista do movimento de uma barra não rígida", "Técnica" 1/84 (1984).

[3] Bento, L. — "Transverse waves in a Relativistic Rigid Body". International Journal of Theoretical Physics, vol. 24. n.º 6, 1985.

[4] Born, M. — Annalen der Physik, 30, 1 (1909).

[5] Brotas, A. — "Rigide et indeformable sont — ils des synonymes"? Lettere al Nuovo Cimento, Série I, 1, 217 (1969).

[6] Goutsounaiev, Tz. — I., C.R. Acad. Sc. Paris, t. 272 (1971).

[7] Kottler, F. — Ann. Physik, 56, 1918, p. 401.

[8] Möller Kg. — 1. Danske Videnskab. Selskab, Mat — Fys Medd, 20, n.º 19 (1943).

[9] McCrea, W.H. e Hogarth, J.E. — Proc. Camb. Phil. Soc., **48**, 616 (1952).

THE CONCEPT OF SYSTEM AND THE PHYSICAL SIGNIFICANCE OF THE QUANTITIES WORK AND HEAT

Rodrigo de Abreu, Centro de Electrodinâmica,
Instituto Superior Técnico

RESUMO

Neste artigo o conceito de sistema é relacionado com os conceitos de entropia, trabalho e calor. Através da análise de três modelos mostra-se que a arbitrariedade na escolha do sistema é função da existência de partes do Universo cuja energia é apenas função das variáveis de deformação. Por esta razão estas parcelas da energia podem ou não ser incluídas na energia interna ou no termo trabalho. Tendo isto presente propõe-se uma nova interpretação da quantidade calor e um enunciado não ortodoxo do Segundo Princípio da Termodinâmica.

ABSTRACT

In this paper the concept of system is related to the concepts of entropy, work and heat. Through the analysis of three models it is shown that the arbitrariness in the choice of the system is related to the existence of parts of the Universe whose energy is only a function of the deformations variables.

For this reason those parts may or may not be included in the system or in the work term. With this in mind we propose a new interpretation of the quantity heat and a non ortodox enunciation of the Second Principle of Thermodynamics.

I INTRODUCTION

The conceptual difficulties of thermodynamics have lately been the object of special attention in the literature [1].

With this work we intend to show that it is possible to understand the origin of some contradictions still existing in thermodynamics [2] through the analysis of three models which make easy the understanding of the physical significance of the concepts involved, as well as the relation of the arbitrariness in the system definition and the concepts of work an heat [3].

Original recebido para publicação em 4/12/86.

II THE SYSTEM AND ENTROPY

We shall start by assigning the number 1, 2 and 3 to the models to be considered.

Model 1 is a gas contained in a vessel provided with a piston, the effect of the gravitational field upon the gas being negligible.

Model 2 is identical to 1, except that the effect of gravity upon the gas is not negligible.

Model 3 consists of an ensemble of magnetic moments without interaction in the presence of a magnetic field.

For each model 1, 2 and 3 two situations, described as *a* and *b*, will be considered.

1*a* indicates that the piston is outside the system. The System is only the gas (we consider the ideal situation where the walls can only intervene energetically in the process through the vertical movement, parallel to the field, of the piston). In this case the internal energy is only the kinetic energy due to the movement of the gas atoms.

$$U_{1a} = \sum_i \text{ukin}_i \tag{1}$$

where ukin_i is the kinetic energy of particle i.

1*b* indicates that the piston belongs to the system. In this case the internal energy is

$$U_{1b} = \sum_i \text{ukin}_i + \phi_e \tag{2}$$

where ϕ_e is the potential energy of the piston due to the gravitational field.

In 2*a* the potential energy of the gas is considered to be outside the internal energy, 2*a* corresponding to 1*a*.

$2b$ includes the potential energy of the gas in the internal energy, thus corresponding to $1b$.

$$U_{2a} = \sum_i \text{unkin}_i, \tag{3}$$

$$U_{2b} = \sum_i \text{unkin}_i + \phi_g, \tag{4}$$

where ϕ_g is the potential energy of the gas owing to the fact that the gas atoms are on a gravitational field g.

Similarly, we have

$$U_{3a} = \sum_i \text{uspin}_i \tag{5}$$

$$U_{3b} = \sum_i \text{uspin}_i + \epsilon \tag{6}$$

where uspin_i is the energy of the magnetic moment i on the field and ϵ is the energy of the magnetic field.

The energy of a system is a function of the entropy S and of the deformation variables x_k,

$$U = U(S, x_k). \tag{7}$$

We thus have

$$dU = (\partial U/\partial S)\ dS + (\partial U/\partial x_k)\ dx_k \tag{8}$$

where d is the exterior derivative operator.

For a dP elementary variation in space (S, x_k), whatever the direction of dP is (not necessarily tangent to the surface of the reversible transformations — S = const.) we have

$$dU = \langle dU, dP \rangle \tag{9}$$

($\langle dU, dP \rangle$ is the contraction of dU form with the dP vector).

The dU elementary variation due to dP is, therefore,

$$dU = (\partial U/\partial S)\ dS + (\partial U/\partial x_k)\ dx_k \tag{10}$$

This relation is valid along a quasi-static transformation which should not be taken as reversible, since reversibility is verified for a particular dP ($dS = 0$).

Since

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{x_k} = T \tag{11}$$

and

$$(\partial U/\partial x_k)_S = X_k, \tag{12}$$

we have

$$dU = TdS + X_k\ dx_k. \tag{13}$$

Relation (13) is valid for a quasi-static transformation which needs not be a reversible one.

For model $1a$ we have

$$U_{1a} = U_{1a}(S_{1a}, V) \tag{14}$$

where V is the gas volume,

$$dU_{1a} = TdS_{1a} - P_{1a}\ dV \tag{15}$$

and $P_{1a} = -\partial U_{1a}/\partial V$.

In $1b$ we have

$$U_{1b} = U_{1a} + m_e\ gh \tag{16}$$

where m_e is the piston mass and h the piston heigh relative to the bottom of the vessel which contains the gas.

If A stands for the (constant) section area of the vessel, $V = h \times A$, we have:

$$U_{1b} = U_{1a} + m_e g\ V/A. \tag{17}$$

Given $U_{1b} = U_{1b}(S_{1b}, V)$ we have:

$$dU_{1b} = TdS_{1b} + \partial U_{1b}/\partial V\ dV \tag{18}$$

and from (17), (15) and $S_{1b} = S_{1a}$ (the piston does not contribute to the entropy) we get:

$$dU_{1b} - m_e g/A\ dV = TdS_{1a} - P_{1a}\ dV = dU_{1a} \tag{19}$$

If the transformation is reversible it is worth noting that

$$dU_{1b} = -P_{ext}\ dV, \tag{20}$$

where P_{ext} is the external pressure and $P_{ext} = P_{1a} - m_e g/A$.

It should be pointed out that, since $S_{1b} = S_{1a}$ and $\phi_e = \phi_e(V)$, (15) can be obtained from (18).

We shall now consider 2. If $U_{2a} = U_{2a}(S_{2a}, x_k)$ then

$$dU_{2a} = \partial U_{2a}/\partial S_{2a}\ dS_{2a} + \partial U_{2a}/\partial x_k\ dx_k. \tag{21}$$

If $U_{2b} = U_{2b}(S_{2b}, x_k)$ and $S_{2b} = S_{2a}$, it was then easy obtain dU_{2a} from dU_{2b} in the same way as we have obtained (15) from (18).

However, if $S_{2b} = S_{2a}$, this is not generally possible. This is what we are going to verify by the microscopic analysis of model 2.

Model 3 is analogous to 1, there being, therefore, arbitrariness in the inclusion of the field energy in the system (inclusion of the piston in $1b$),

$$dU_{3a} = TdS_{3a} + \partial U_{3a}/\partial x_k\ dx_k, \tag{22}$$

$$dU_{3b} = TdS_{3b} + \partial U_{3b}/\partial y_k\ dy_k. \tag{23}$$

Since $U_{3b} = U_{3a} + \epsilon$, we have

$$dU_{3a} = TdS_{3b} + \partial U_{3b}/\partial y_k\ dy_k - d\epsilon.$$

If $S_{3b} = S_{3a}$, then

$$dU_{3b}/\partial y_k\ dy_k - d\epsilon = \partial U_{3a}/\partial x_k\ dx_k.$$

It is possible to show [4] the following relations

$$dU_{3a} = TdS - pdV - \bar{M}dH$$

$$dE^* = TdS - pdV - Hd\bar{M}$$

with $E^* = U_{3a} + \bar{M}H = U_{3b} - VH^2/8\pi$ and $S = S_{3a} = S_{3b}$.

Microscopic Analysis of 2

Let us consider the phase space x, y, z, p_x, p_y, p_z. The entropy is givin by $S = K\Sigma\bar{N}_i\ (1 - \ln\ \bar{N}_i)$ where $\bar{N}_i = e^{-(\alpha + \beta u_i)}$ [5], $u_i = \frac{1}{2}\ m\ v_i^2 + \phi_i$ and ϕ_i is the potential energy of the mass m due to gravity (m stands for the mass of a gas particle).

The normalization conditions which make it possible to determine α and β are:

$$U = \sum_i u_i\ \bar{N}_i, \tag{24}$$

$$N = \sum_i N_i. \tag{25}$$

We can then see that U contains a term due to the potential energy.

Replacing $\bar{N}_i$ in $S = K\ \Sigma\ \bar{N}_i(1 - \ln\ \bar{N}_i)$ one obtains

$$S = K\,[N + N\ \ln\ V_e/N + \\ + 3/2\ N\ \ln(2\pi m/\beta h^2) + \beta U] \tag{26}$$

where $V_e = {}_{x,\,y,\,z}\ e^{-\beta\phi}\ dx\ dy\ dz$.

It is therefore clear that both U and S contain terms due to the potential energy, which shows that the gas in the gravitational field is described by 2*b* not by 2*a*. In fact it is not possible to consider $U = U_{2a} = U_{2a}(S_{2a}, V)$ with $S_{2a} = S_{2b}$ because the potential energy contributes here to the entropy and for the energy in the way expressed by (26). The energy of the system here is necessarily U_{2b} and we can not put out the potential energy like in the model 1 because (26) does not permit that partition.

III INTERNAL ENERGY AND ENTROPY — THE SECOND PRINCIPLE

In order to be characterized, the energy of a system must have the entropy variable. In fact [6], if a system goes back to the initial deformation variables [7] the energy is higher than, or equal to the initial energy (equality is verified in the reversible transformation).

It is nevertheless obvious that, once the SYSTEM is defined as the part of the "Universe" that contains the entropy variables, we can add to it other parts that do not depend on the entropy and have a "new" SYSTEM with the same entropy (it is the case of models 1 and 3).

In model 2 is obvious that the potential energy of the gas is not analogous to the potential energy of the piston.

In model 1 and 3 we have arbitrariness in the choice of the system because the piston or the field don't contribute to the entropy and because of that we can put the energy of the piston or the energy of the magnetic field associated to the work. This is not the case with the potential energy and model 2.

The quantity heat is sometimes associated with the kinetic energy of the gas molecules or, and this is the dominant orthodox position, it is defined on the basis of the First Principle. It is then stated that heat is what complements work in order to obtain the variation of internal energy.

If we are careful to attribute a physical sense to the quantity work [10] by associating it with those kinds of energy that have a character of reversibility (like the piston and the magnetic field) and which, according to Gibbs [11] [9], may be associated with the rise or fall of a weight, we can enunciate in a more general sense that heat (internal energy) cannot be transformed into work if the deformation variables are the same (i.e., if they go back to their initial value). In model 2 the internal energy (heat) contains a term of potential energy which contributes to the variation of entropy. Once the system goes back to its initial configuration, the work turns into heat — degradation of energy [12]. *Thus, once the variation of entropy has been chosen in the sense of variation of heat ($\partial U/\partial S > 0$) it is possible to state that the entropy of a SYSTEM increases or remains constant.* We have therefore shown how easy it is possible to pass from the language of heat to the one of entropy in the enunciation of the Second Principle. We affirm in conclusion that the concepts of work and heat must be associated through the "Second Principle of Thermodynamics" when stating the impossibility of the internal energy (heat) being converted into work (kind of energy that are reversible because is not function of the entropy) in a transformation where the deformation variables are the same at the begining and at the end of the transformation.

This non-symmetry implies the existence of the quantity entropy whose variation is larger than, or equal to, zero ($\frac{\partial U}{\partial S} > 0$ has been arbitrated). It is therefore essencial to use the designation heat and work in the precise sense sugested here and not in the sense resulting from $dU = dW + dQ$ [13].

We finally reafirm that, energy being a function of entropy and of the deformation variables, it is not generally possible to divide the system into sub-systems, assuming only the additivity of the energy. The entropy of the system must allow this partition.

It is however clear that if the system permits a partition into n sub-systems so that $U = \sum_i U_i$ and $S = \sum_i S_i$, the previous enunciation apllies to the whole (SYSTEM) and not to the part (sub-systems). If $U_i = U_i(S_i, x_i)$,

then $dU_i = TdS_i + X_i\ dx_i$ is also obviously verified in a quasi-static transformation.

A deep understanding of the difficulties associated with the concept of heat implies a conceptual revision of the concepts of force and work, which has generally precluded the possibility of attributing a physical significance to the First Principle of Thermodynamics [14] [15].

We believe that out work will, in a new way, contribute to the elucidation of such conceptual difficulties, avoiding those conflicts originating in Clausius formulation that has unfortunately been recovered through the Caratheodory-type formulations. We are refering to the interpretation of Caratheodory formulation through the First Principle, $dU = dW + dQ$, [16] [17].

In the light of what has been said, we believe to be contributing to the use of an adequate language that will allow an easy understanding of some of the formulations [18] whose importance has lately been increased due to the necessity of optimizing energy utilization but whose interpretation is difficult from an orthodox thermodynamics point of view.

In a recent paper [19] Hans Fuchs proposes (following others) the identification between Heat and entropy. Though the motive for this identification was, with simplicity, to introduce the entropy concept considered essential and primordial (this is also our point of view) [6], this can be achieved by identifyint Heat (an energy concept) with internal energy. The difficulty to accept this identification is related to the difficulty in understanding that heat cannot be transformed into work only if the deformation variables are the same after the transformation [6]. The existence of equilibrium and the energy concept are enough for the conceptualization of the Energy-Entropy Principle [6] [20] [21] [22].

REFERENCES

[1] Serrin, J., New Perspectives in Thermodynamics (Springer-Verlag) (1986).
[2] Yuen, C.K., Am. J. Phys. 38(2) (1970).
[3] Pauli, W., Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases, (MIT Press) p. 94 (1973).
[4] Reif, F., Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (McGraw-Hill Kogakusha, Ltda.) pp. 438-448 (1965.
[5] Allis, W.P. and Herlin, M.A., Thermodynamics and Statiscal Mechanics, (McGraw-Hill Book Company, Inc.) pp. 168-170 (1952).
[6] Rodrigo de Abreu, Técnica 1 and 2 (1985).
[7] Pau-Chang Lu, Am. J. Phys. 50(3) (1982).
[8] Arzélies, H., Thermodinamique Relativiste et Quantique, (Gauthier-Villars) pp. 681-682.
[9] Pauli, W., Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases, (MIT Press) p. 5 (1973).
[10] Reif, F., Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, (McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.) p. 115 (1965).
[11] Laufer, G., Am. J. Phys. 51(1) (1983).
[12] Planck, Max, Introduction to Theoretical Physics, Vol. 5 (Mac Millan and Co. Ltd.) p. 51 (1932).
[13] Balescu, R., Physica, 40, 309 (1968).
[14] Rodrigo de Abreu, Thésis, Lisbon (1983).
[15] Curzon, A.E. and Leff, H.S., Am. J. Phys. 47(4) (1979).
[16] Landsberg, P.T., Am. J. Phys. 51(9) (1983).
[17] Sears, F.W., Am. J. Phys., 31(10) (1963).
[18] Ahern, J.E., The exergy method of energy systems analysis, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons) pp. 43-44 (1980).
[19] Fuchs, Hans U., Am. J. Phys. 55(3) (1987).
[20] M. de Abreu Faro and Rodrigo de Abreu, A One-Dimensional Model of Irreversibility (to be published).
[21] M. Rebelo da Silva e Rodrigo de Abreu, Termodinâmica — uma visão inovadora (to be published) 1987.
[22] Rodrigo de Abreu, Heat, Internal Energy and Entropy, in the teaching of introductory Thermodynamics (to be published).

AC ANALYSIS OF THE CORROSION OF IRON IN AERATED SOFT WATER SOLUTIONS

Marília S. de Sá, Dept. Chem. Eng., McMaster University, Hamilton, Canada

C.A.C. Sequeira, Laboratório de Electroquímica, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal

SUMÁRIO

O mecanismo da corrosão do ferro puro mergulhado em água artificial, foi estudado por meio da técnica da impedância electroquímica.

Propõe-se um circuito equivalente para simular os fenómenos interfaciais de corrosão.

Destaca-se o efeito do transporte da espécie electroactiva para a interface e a natureza dos fenómenos electroquímicos que ocorrem na interface metal/electrólito.

SUMMARY

The mechanism of corrosion of pure iron immersed in artificially produced waters was investigated by ac impedance measurements. An analogue model was proposed for the interfacial phenomena which fits the complex plane plots obtained. It was demonstrated the role of the transport of electroactive species to the interface and the nature of the electrochemical phenomena taking place at the electrode-electrolyte interface.

INTRODUCTION

A.C. impedance techniques can provide useful information into the fundamental nature of the electrode-electrolyte interface (EEI). In the field of corrosion, this technique is particularly suitable for analysing the response of the corroding electrode system to small perturbating voltages (about ± 10 mV) from its corrosion potential.

In this paper the identification and mechanism of electrochemical corrosion processes of pure iron immersed in aerated soft water solutions by frequency response analysis is reported.

EXPERIMENTAL

The material used throughout this work was 0.210 mm thickness high purity iron foil obtained from Messrs. Goodfellow Metals.

The specimens were square foils of 1.5 × 1.5 cm. They were ground with emery paper under running water, followed by polishing with Mg0 suspension. Subsequently they were washed with distilled water and degreased ultrasonically with acetone and dried under a stream of warm air. An air-formed film was then allowed to grow for 24h by keeping the sample in an air-enclosed storage vessel before immersion in the test solution.

The exposed area of the electrode to the test solution was of 1 cm^2.

Artificial soft water was produced by adding to 1 l of well-stirred distilled water the following AR reagents: — 0.12 g $CaCl_2.6H_2O$, 0.0777 g $CaSO_4.7H_2O$, 0.0296 g $MgSO_4.7H_2O$, and 0.1376 g $NaHCO_3$.

The a.c. impedance experiments consisted of the impedance of the systems being measured over a six decade frequency range (10 KHz to 10 mHz).

A Solartron 1172 frequency response analyser was linked via a Solartron 3200 data transfer unit to a teletype printer.

A three electrode cell was used in conjuntion with a Thompson Ministat 251. This potentiostat was used to control the d.c. potential of the working electrode (WE) and the transfer function analyser was used to superimpose a sine wave, (1).

RESULTS AND DISCUSSION

Measurements were taken immediately after immersion of the electrode in soft water and at .25, .5, 1, 72, 120 and 220 hours after immersion. The complex plane plots deriving from these measurements are shown in Fig. 1 (A to C).

All the results are shown in Table I.

The semi-circle characteristic of the high frequency

TABLE I

Inpedance results for specimens immersed in uninhibited soft water solutions at rest potential

Experimental	Time	Potential mV (SCE)	R_Ω	R_F	C_F	R_Θ	C_{DL}	σ
1	.0	-300	200	625	.135			
2	.25	-463	550	843	.130			
3	.5	-510	560	843	.135			
4	1	-604	560	718	.213			
5	72	-700	600	1000	.106	3478	115.5	54.5
6	120	-700	700	666	.120	3500	242.5	53.5
7	220	-723	700	1100	.170	3580	342.0	46.0

t — immersion time before measurement, h
R_Ω — solution resistance, ohm cm^2
R_f — air formed film resistance, ohm cm^2
R_Θ — charge transfer resistance, ohm cm^2
C_F — air formed film capacitance, μF cm^{-2}
C_{DL} — charge transfer capacitance, μF cm^{-2}
σ — diffusion coefficient, ohm cm^2 s$^{-1/2}$

part of the plot is attributed to the presence of the air-formed film grown on the specimens for 24 hours before immersion in the solution, (2).

The equivalent circuit attributed to this film consists of a capacitance, C_F, in parallel with the air-formed film resistance, R_F. The capacitance values, C_F, are characteristic of air-grown films of thickness between 100 and 200 Å.

The resistance of the film, R_F, does not vary steadily, but seems to increase slightly with time, until the electrode potential comes to a halt at −700 mV. This suggests that either the film thickens with increasing time of exposure to the test solutions, or suffers local breakdown at weak points and pores, when repair occurs due to a healing effect, (3).

This type of localized breakdown of the film seems to agree with findings of weight loss experiments not reported here, where, by visual examination, it was possible to detect isolated spots where corrosion was initiated. It is well known, on the other hand, that surface films undergo autoreduction upon immersion, and subsequent thinning takes place. The steady decrease of the electrode potential shown in Table I suggests that the film looses its protective and thinning occurs.

The measurements taken during the first hour of immersion of the specimen in water (Fig. 1 A) show a second loop that develops at the lower frequency range of the spectrum, attributed to a diffusion process, (4).

The measurements taken after 72 hours of immersion show a further modification of the complex plane plots. The intermediate frequency range (50 Hz>f>5 mHz) is characterized by a partial semi-circle which presents some degree of depression (between 10 and 20 degrees). Such depression is usually associated with surface heterogeneities, (5), such as second phase particles and flaws. For frequencies below 5 mHz the complex plane plot shows a straight line.

The partial semi-circle is attributed to charge transfer processes at the metal-solution interface, which take place after 1 hour of immersion, probably related to the development of a new, or modified, surface film. The values of the new charge transfer resistances, R_Θ, and capacitance, C_{DL}, are shown in Table I.

The straight lines obtained for the lowest frequencies have slopes of 30-40 degrees. Although these values are not characteristic of a Warburg impedance (45 degree), the process seems to be consistent with diffusion of species through the film, probably of iron and oxygen, (6).

The equivalent circuit proposed for the electrode reaction in aerated soft water is shown in Fig. 2. The partial semi-circle and the straight line obtained in the complex

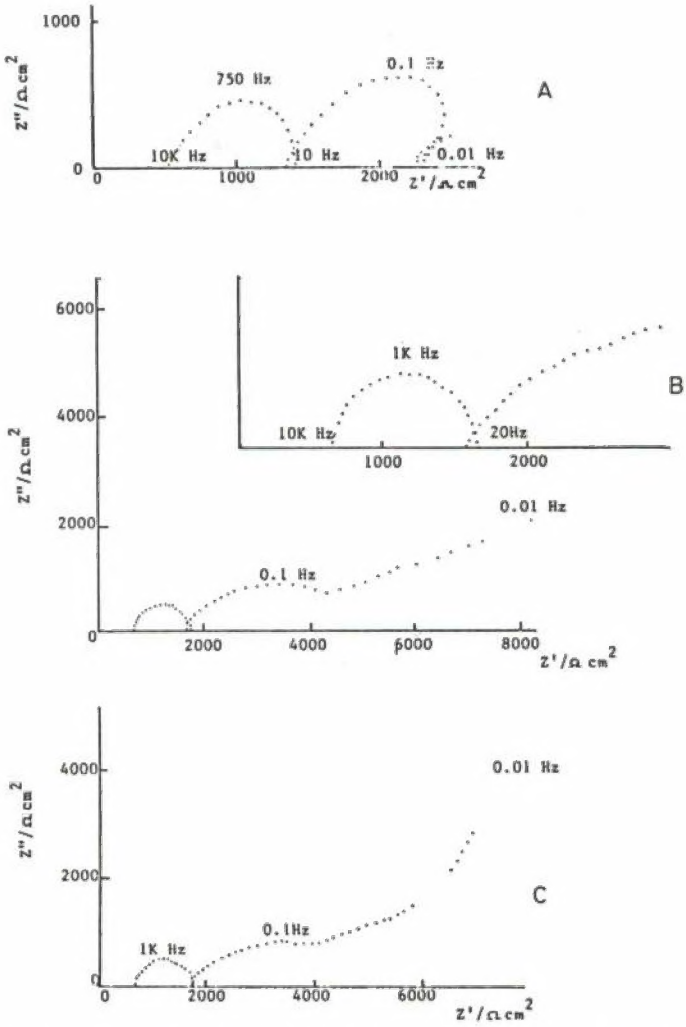


Fig. 1 Complex plane plots for specimens immersed in soft water solutions at various times of immersion.
A. t = 1 h B. t = 72 h C. t = 220 h

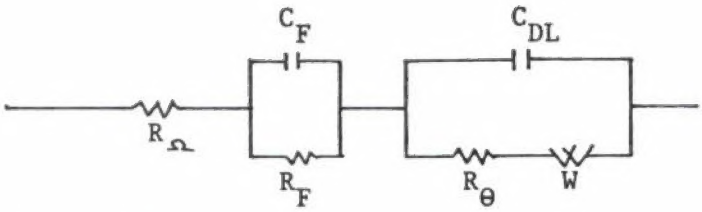


Fig. 2 Equivalent circuit proposed for an iron specimen immersed in soft water at rest potential.

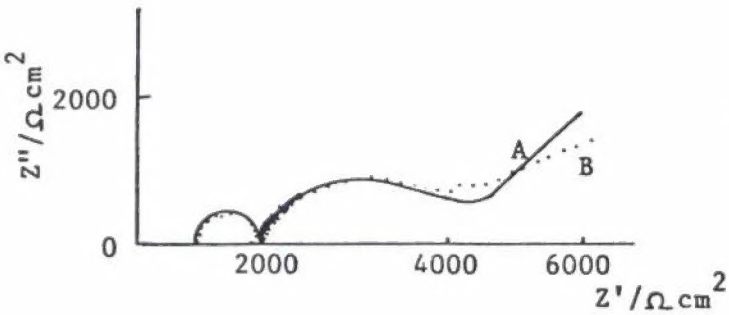


Fig. 3 Computer simulated complex plane plot at rest potential = 750 mV after 72 h immersion.
A. simulated B. experimental

plane plots are consistent with a Faradaic impedance, where a double layer capacity, C_{DL}, is in parallel with a charge transfer resistance, R_θ, (related to the presence of the semi-circle) and a Warburg impedance attributed to diffusion (related to the presence of the straight line).

Complex impedance plots were simulated at a potential of −750 mV (SCE) for comparison with the plot obtained experimentally from measurements taken after 72 hours immersion of the electrode in the solution (Fig. 1 B). The equivalent circuit proposed in Fig. 2 was used and the simulation involved the experimentally determined values of capacitances, resistances and diffusion coefficient. The depression angles of the two loops were taken into account in the simulation, the values being 3 and 35 degrees for the first and second semi-circles, respectively. These were obtained directly from the plots shown in Fig. 1 B. The simulated and experimentally determined plots, shown in Fig. 3, are in good agreement, (6, 7).

CONCLUSION

The experiments carried out using an ac impedance technique suggest the presence of a surface film, a polarization resistance and a Warburg impedance on specimens immersed in uninhibited soft water.

They also demonstrated the role of the transport of electroactive species to the interface and the nature of the electrochemical phenomena taking place at the electrode-electrolyte interface.

REFERENCES

1. Brophy, J.J., "Basic Electronics for Scientists", McGraw-Hill, N.Y., (1977).
2. Mansfeld F., Kending, M.W., Tsai, S., Corros. Sci, *22(5)*, 455, (1982).
3. Dawson, J.L., Thompson, G.E., Wood, G.C., Xu, V., 21st Corr. Sci. Symp., Univ. of Oxford, (1980).
4. Armstrong, R.D., Bell, M.F., Metcalfe, A.A., J. Electroanal. Chem., *77*, 287, (1977).
5. Epelboin, I., Keddam, M., J. Electrochem. Soc., *117*, 1052, (1970).
6. Thoren, A., Proc. 5th Eur. Symp. on Corros. Inh., p. 909, Univ. of Ferrara, (1980).
7. Callow, L.M., Richardson, J.A., Dawson, J.L., Brit. Corros. J., *11*, 123 (1976).

NORMAS PARA ADMISSÃO DE TRABALHOS E INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES

1. A Revista TÉCNICA, em princípio, publicará anualmente quatro números de natureza técnico-científica.
2. Atendendo ao espaço disponível e carácter científico que se deseja imprimir à Revista, as três formas de publicação previstas, revestir-se-ão das seguintes características:

   ARTIGOS POR CONVITE — Trabalho de síntese, no domínio da investigação científica ou no domínio do desenvolvimento, contemplando actividade desenvolvida entre nós, ou pelo menos, de interesse para o desenvolvimento científico e tecnológico do País.

   ARTIGOS TÉCNICO-CIENTÍFICOS — Trabalho de investigação científica ou de aplicação tecnológica a um domínio bem definido da ciência ou da técnica e de que o autor seja um especialista.

   NOTAS CIENTÍFICAS — Destinam-se essencialmente à apresentação de novos resultados no domínio da investigação científica ou do desenvolvimento tecnológico. Pretende-se uma nota curta, realçando os resultados alcançados e referenciando convenientemente trabalhos afins, evitando a exposição longa de antecedentes, que deverá ser remetida para referências.
3. Os artigos por convite e os artigos técnico-científicos, deverão ser escritos em língua portuguesa. As notas científicas poderão ser escritas em língua estrangeira, de preferência em inglês.
4. Os autores deverão atender na elaboração dos artigos às seguintes condições:
   — os artigos convidados não poderão exceder 30 páginas dactilografadas, incluindo o espaço reservado a ilustrações;
   — os artigos técnico-científicos não poderão exceder 15 páginas dactilografadas, incluindo o espaço reservado a ilustrações;
   — as notas científicas não poderão exceder 8 páginas dactilografadas.
5. Os trabalhos devem ser dactilografados a dois espaços, em folhas modelo A4, devidamente numeradas.
6. Os trabalhos devem ser enviados em duplicado, recomendando-se aos autores que conservem uma cópia.
7. Conjuntamente com o trabalho, devem ser enviados:
   — título do trabalho em português e inglês;
   — resumo e abstract;
   — nome, direcção e telefone do autor e demais dados que facilitem o processo de revisão de provas.
8. Os autores deverão assegurar-se, antes de enviarem os originais, que estes não contenham erros, falta de dados, etc., pois que, na fase de revisão de provas, apenas se corrigirão erros de composição tipográfica.
9. As referências bibliográficas serão indicadas no texto por ordem numérica, usando algarismos árabes entre colchetes, e a lista das mesmas, no final do artigo, obedecerá às seguintes normas:

   Artigos de revistas: nome(es) do(s) autor(es) e iniciais, nome da revista, número do volume, página e ano entre parêntesis. O título do artigo só deverá ser mencionado se isso constituir matéria fundamental para esclarecimento.

   Livros: nome do autor e iniciais, título, editora, ano de publicação e páginas.
10. Os Quadros ou Tabelas, numerados em romano, devem figurar no texto dactilografado, podendo ser encimados por um título conciso.
11. Os gráficos devem ser desenhados a tinta da china, em folhas separadas e prontos para serem reproduzidos. Quaisquer letras ou algarismos que neles figurem, deverão ser suficientemente grandes para permitir a sua redução que, em princípio, fica ao critério do editor.
    As folhas com os gráficos, figuras ou fotografias, serão numeradas, indicando-se o trabalho a que dizem respeito. Além disso, no texto, indicar-se-á o local para a respectiva inclusão.

NOTA: *A TÉCNICA salienta a necessidade de os autores, quando for o caso, obterem em tempo as devidas autorizações de reprodução de excertos de outras obras, sendo esta matéria da inteira responsabilidade do autor.*

A TÉCNICA procurará, sempre que possível e por princípio, o parecer de individualidades de reconhecida competência técnico-científica, no sentido de apurar da originalidade, qualidade e interesse científico dos trabalhos que lhe são enviados. A TÉCNICA notificará os autores ou devolverá os trabalhos submetidos a apreciação num prazo máximo de 90 dias após a recepção do original. Os trabalhos publicados, serão registados com a data de recepção do original na TÉCNICA e disso se dará pública notícia em respectiva nota de fim de página.

A TÉCNICA oferecerá cinco exemplares da Revista, por cada trabalho publicado, independentemente do número de autores.